

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE  
DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR  
DAVID MYJA

ÉTUDE DE L'OXYDATION DE LA MISE EN PÂTE THERMOMÉCANIQUE À  
L'ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE

MAI 2019

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX  
LIGNOCELLULOSIQUES (PH.D)**Direction de recherche :**Robert LANOUE

Prénom et nom

Directeur de recherche

Éric LORANGER

Prénom et nom

Codirecteur de recherche

**Jury d'évaluation**Ahmed KOUBAA

Prénom et nom

Évaluateur externe

Lotfi TOUBAL

Prénom et nom

Évaluateur interne

François BROUILLETTE

Prénom et nom

Président du jury

Éric LORANGER

Prénom et nom

Co-directeur de recherche

Robert LANOUE

Prénom et nom

Directeur de recherche

Thèse soutenue le 16 mai 2019

## **Avant-propos**

L'envie de découvrir le Canada et plus particulièrement le Québec m'a amené à Trois-Rivières et c'est à ce moment-là que j'ai découvert le domaine des matériaux lignocellulosiques. Le Québec est doté d'une incroyable richesse forestière qui a notamment fait de Trois-Rivières la capitale mondiale du papier journal au cours du XX<sup>e</sup> siècle. Mais le développement mondial, autant en termes de technologie ou d'émergence de nouveaux pays, a fortement affecté l'industrie québécoise. Depuis 2014, à travers un stage, ma maîtrise et finalement ce doctorat, j'essaye d'apporter ma pierre à l'édifice en trouvant de nouveaux débouchés à la biomasse forestière pour relancer les industries papetières mais également en voulant développer des matériaux performants pouvant réduire l'utilisation des produits fossiles.

## Remerciements

Le doctorat est une épreuve très enrichissante mais qui est aussi longue et jalonnée de périodes pouvant être difficiles. Je n'ai pas de mal à dire que sans tout le soutien que j'ai eu tout au long de cette aventure, l'exercice aurait été nettement plus difficile à traverser. C'est pour cette raison que je souhaite tout particulièrement remercier les professeurs Robert Lanouette et Éric Loranger, respectivement directeur et co-directeur de la thèse, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ce projet. Du moment où ils m'ont accueilli dans leur équipe de recherche jusqu'à aujourd'hui, ils ont toujours été présents pour discuter et m'accompagner dans mon projet de recherche. Je les remercie également pour la confiance qu'ils ont portée en moi en me laissant les représenter lors de plusieurs conférences internationales ce qui m'a permis d'apprendre énormément que ce soit en découvrant de nouveaux pays ou en discutant avec des experts du monde entier. Je les remercie également de m'avoir laissé l'opportunité de siéger sur plusieurs comités de l'UQTR et d'avoir pu assister des professeurs lors de plusieurs cours. Ces différents rôles nécessitent de l'investissement et du temps mais sont ô combien enrichissants et m'ont notamment permis d'enseigner pour la toute première fois. Robert, Éric, merci pour tout !

Je tiens par ailleurs à souligner l'aide financière apportée par le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG). C'est grâce à leur support que j'ai pu effectuer mon projet de doctorat dans de bonnes conditions.

Je souhaite également remercier tout le personnel de l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, notamment Alain Marchand, Isabelle Boulan et Céline Leduc, pour leur aide au cours de mon projet de recherche. Leurs connaissances et soutien technique ont été très importants à chaque étape du projet et cela, toujours dans la bonne humeur. Je remercie aussi l'ensemble des étudiants du laboratoire et plus généralement du centre de recherche pour la bonne ambiance qu'ils apportaient et les bons moments de détente comme les parties de cartes sur l'heure du diner ou des nombreuses soirées de jeu de société. Je souhaite particulièrement remercier Benoit Bideau qui a été présent au sein du laboratoire une

grande partie de mon doctorat et qui, même après son départ, a toujours été disponible autant pour me conseiller dans mon projet que pour passer du bon temps.

Je remercie chaleureusement ma petite-amie que j'ai rencontrée pendant mon doctorat. Pendant ces trois dernières années, elle m'a accompagné et a été présente autant dans les bonnes périodes que lors des moments difficiles. Sans elle, ces années auraient été beaucoup plus longues et difficiles. Enfin, bien que l'on ne soit pas sur le même continent, je remercie mes parents et toute ma famille. Sans eux, je n'aurai jamais pu venir étudier à Trois-Rivières. Même à des milliers de kilomètres, ils m'ont toujours soutenu dans mes projets et c'est donc grâce à eux, qu'aujourd'hui je suis fier de terminer mon doctorat.

Mai 2019

## Résumé

Depuis plusieurs années, de nombreuses modifications chimiques de la pâte à papier ont été étudiées. L'une d'entre elle a particulièrement retenu notre attention. La réaction d'oxydation au 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (aTEMPO) avec du bromure de sodium et de l'hypochlorite de sodium est en effet très intéressante. Cette oxydation permet d'ajouter des groupements carboxyliques à la surface des fibres de la pâte de manière sélective limitant ainsi la dégradation des fibres. La présence de ce type de groupements a plusieurs avantages dont l'augmentation du potentiel de liaison entre les fibres ou, lorsqu'ils sont présents en très grande quantité, d'au contraire, engendrer une répulsion entre les fibres en phase aqueuse. Ces deux phénomènes permettent de cibler des applications différentes. Dans un cas, il sera possible d'améliorer les résistances mécaniques du papier alors que dans l'autre, il sera possible de produire plus facilement des nanofibres qui auront l'avantage de posséder des groupements fonctionnels réactifs. Cependant, l'oxydation aTEMPO a été principalement étudiée sur la cellulose de pâte kraft alors que la pâte produite au Québec est principalement une pâte thermomécanique (PTM) composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Ce projet de recherche a ainsi eu pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement de l'oxydation aTEMPO sur la PTM et d'étudier une mise à l'échelle semi-industrielle de cette réaction.

À l'échelle du laboratoire, il a été possible de déterminer les conditions d'oxydation optimales pour améliorer les résistances du papier ou de produire des matériaux composés de nanofibres avec les meilleures propriétés mécaniques possibles. Les résultats ont notamment mis en évidence que la production de matériaux transparents nécessite une grande quantité de groupements carboxyliques à la surface des fibres mais également une importante quantité de lignine doit être dissoute. Par ailleurs, il a également été démontré que lors de l'oxydation aTEMPO, la réaction n'est pas sélective comme lors du traitement de la pâte Kraft. Il est connu que l'hypochlorite de sodium permet de dégrader la lignine mais avec l'oxydation aTEMPO, nous avons démontré qu'il est possible d'oxyder la lignine sans la solubiliser.

Concernant les applications de la pâte oxydée et plus particulièrement sur la qualité du papier, il est possible d'améliorer la résistance du papier à la traction avec un mélange de pâte non-oxydée, faiblement oxydée et fortement oxydée. Toutefois, cela va diminuer la résistance du papier à la déchirure et également diminuer sa blancheur. Il a cependant été possible d'améliorer la blancheur du papier avec l'ajout de glaise dans le papier. La rétention est moins bonne que pour une pâte non traitée mais, pour une quantité de charges similaire dans la pâte, la résistance du papier à la rupture sera nettement supérieure en présence de pâtes oxydées.

L'oxydation aTEMPO a été mise en place à différentes étapes d'un procédé de fabrication de pâte thermomécanique. Lorsque la réaction est implantée dans l'imprégneur des copeaux, au sein du raffineur ou lors d'un traitement à haute consistance, le pH ne peut être contrôlé ce qui engendre une diminution de la blancheur du papier par noircissement alcalin. Toutefois, le raffinage d'une pâte oxydée nécessite moins d'énergie de raffinage qu'une pâte non traitée donnant un papier de résistance à la rupture équivalente. Lorsqu'une pâte fortement oxydée est passée dans un raffineur, il est possible d'obtenir une suspension de fibres avec une importante quantité de nanofibres pour une consommation énergétique relativement faible par rapport à d'autres systèmes de dispersion.

Enfin, pour favoriser les facteurs environnementaux et économiques, une étude de recyclage du milieu réactionnel a montré qu'il serait possible de réutiliser le aTEMPO et le bromure de sodium sur plusieurs oxydations successives. Cependant, l'oxydation forte engendre une forte augmentation du carbone organique total en solution ce qui va diminuer l'efficacité des oxydations suivantes.

Mots clés : Pâte thermomécanique, Oxydation, 4-acétamido-TEMPO, Papier, Nanofibres



## Table des Matières

Avant-propos .....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé .....	vi
Table des Matières .....	viii
Liste des Figures .....	xiii
Liste des Tableaux .....	xvii
Liste des Équations .....	xix
Liste des Abréviations .....	xx
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 - Revue de la littérature.....	3
2.1    Connaissances générales sur la pâte thermomécanique .....	3
2.1.1    Le procédé de mise en pâte thermomécanique .....	4
2.1.1.1    Principe du procédé de mise en pâte thermomécanique.....	4
2.1.1.2    Effets du procédé thermomécanique sur les fibres .....	5
2.1.2    Composition chimique des fibres de bois .....	9
2.1.2.1    La cellulose .....	11
2.1.2.2    Les hémicelluloses.....	11
2.1.2.3    La lignine .....	12
2.1.2.4    Les matières extractibles.....	14
2.1.3    Le papier de pâte thermomécanique .....	15
2.1.3.1    Principales propriétés du papier.....	16
2.1.3.2    Blanchiment des pâtes thermomécaniques .....	17
2.1.3.3    Systèmes de rétention de charge .....	18
2.2    Les modifications chimiques des pâtes à papier.....	19

2.2.1	Différentes oxydations possibles .....	21
2.2.1.1	Oxydation au periodate de sodium .....	21
2.2.1.2	Oxydation au dioxyde et tétraoxyde d'azote .....	22
2.2.1.3	Oxydation avec le système TEMPO/NaClO/NaClO <sub>2</sub> .....	23
2.2.1.4	Oxydation avec le système aTEMPO/NaBr/NaClO .....	24
2.2.2	L'oxydation aTEMPO sur la pâte thermomécanique .....	26
Chapitre 3 - Problématique et objectifs de recherche .....		28
Chapitre 4 - Article scientifique I : Optimisation des oxydations au 4- acetamido-TEMPO sur la pâte thermomécanique.....		30
4.1	Avant-propos .....	30
4.2	Résumé .....	31
4.3	Abstract.....	32
4.4	Introduction .....	33
4.5	Experimental.....	34
4.5.1	Materials .....	34
4.5.2	Methods .....	35
4.5.2.1	TEMPO-mediated oxidation.....	35
4.5.2.2	Handsheet preparation and testing.....	36
4.5.2.3	Carboxylic groups measurement .....	36
4.5.2.4	Nanomaterial film preparation and testing .....	37
4.5.2.5	Experimental design software and conditions .....	37
4.6	Results and discussion .....	38
4.6.1	Low Oxidation: Paper Reinforcement .....	38
4.6.2	High Oxidation: Nanomaterial Film Production .....	46
4.7	Conclusions .....	55
4.8	Acknowledgments .....	55
4.9	References cited.....	56
Chapitre 5 - Article scientifique II : Effet de l'oxydation TEMPO sur les constituants de la pâte thermomécanique .....		59

5.1	Avant-propos .....	59
5.2	Résumé .....	60
5.3	Abstract.....	61
5.4	Introduction .....	62
5.5	Experimental.....	63
5.5.1	Material.....	63
5.5.2	Methods .....	63
5.5.2.1	4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation.....	63
5.5.2.2	Pulp denomination and description.....	64
5.5.2.3	Extractions process .....	64
5.5.2.4	Acid-insoluble lignin in pulp determination.....	65
5.5.2.5	Lignin yield after extraction and lignin composition in extracted material .....	65
5.5.2.6	Carboxylic groups content determination.....	66
5.5.2.7	Thermogravimetric analysis .....	66
5.5.2.8	X-ray photoelectron spectroscopy .....	67
5.6	Results and discussion .....	67
5.6.1	Pulp analysis and mass yield .....	67
5.6.2	Recovered precipitate analysis .....	72
5.7	Conclusions .....	78
5.8	Acknowledgments .....	79
5.9	References cited.....	79

## Chapitre 6 - Article scientifique III : Application de la pâte

	thermomécanique aTEMPO oxydée dans le cadre du renfort papetier et de la rétention de charge minérale.....	82
6.1	Avant-propos .....	82
6.2	Résumé .....	83
6.3	Abstract.....	84
6.4	Introduction .....	84
6.5	Experimental.....	85
6.5.1	Material.....	85
6.5.2	Methods .....	86

6.5.2.1	4-acetamido-TEMPO oxidation.....	86
6.5.2.2	First experimental design: paper composition optimization .....	87
6.5.2.3	Second experimental design: pulp retention analysis.....	88
6.5.2.4	Paper properties with the mineral filler .....	89
6.6	Results and discussion .....	89
6.6.1	Pulp composition effect on paper properties .....	89
6.6.2	Effect of pulp composition on mineral filler retention .....	92
6.7	Paper properties with clay .....	96
6.8	Conclusions .....	100
6.9	Acknowledgements .....	100
6.10	References .....	100

## Chapitre 7 - Article scientifique IV : Étude de l'oxydation aTEMPO à

	l'échelle semi-industrielle .....	103
7.1	Avant-propos .....	103
7.2	Résumé .....	104
7.3	Abstract.....	105
7.4	Introduction .....	105
7.5	Experimental.....	106
7.5.1	Material.....	106
7.5.2	Methods .....	106
7.5.2.1	Softwood chips treatments.....	106
7.5.2.2	Softwood thermomechanical pulp treatments.....	108
7.5.2.3	Pulp analysis .....	109
7.5.2.4	Hydrogen peroxide pulp bleaching.....	111
7.5.2.5	IKA dispersion.....	111
7.6	Results and discussion .....	111
7.6.1	Primary refining of softwood chips .....	111
7.6.2	Secondary refining of a primary pulp from softwood chips .....	113
7.6.3	Secondary refining of a commercial softwood primary pulp .....	115

7.7	Conclusions .....	119
7.8	Acknowledgements .....	120
7.9	References .....	120
Chapitre 8 - Essais complémentaires : Étude du recyclage du milieu		
	réactionnel de l'oxydation aTEMPO.....	123
8.1	Avant-propos .....	123
8.2	Résumé .....	123
8.3	Introduction .....	123
8.4	Matériel et méthodes .....	124
8.4.1	Matériel.....	124
8.4.2	Méthodes.....	125
8.4.2.1	Oxydation aTEMPO .....	125
8.4.2.2	Procédé de recyclage .....	125
8.4.2.3	Analyses du milieu réactionnel et de la pâte oxydée .....	126
8.5	Résultats .....	127
8.5.1	Recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation faible .....	127
8.5.2	Recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation forte .....	129
8.5.3	Séquence d'oxydation optimisée .....	132
8.6	Conclusions .....	135
Chapitre 9 - Conclusions .....		136
Bibliographie .....		139

## Liste des Figures

Figure 1.1	Cheminement général de la thèse .....	2
Figure 2.1	Exemple d'installation d'une usine de pâte thermomécanique .....	5
Figure 2.2	Principe de l'étape de raffinage (adapté de [7]) .....	5
Figure 2.3	Principe de séparation des fibres selon le procédé de mise en pâte mécanique (L : lumen ; S <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub> : paroi secondaire ; P : paroi primaire ; LM : lamelle mitoyenne ; PMR : procédé mécanique de raffineur ; PTM : procédé thermomécanique ; PCTM : procédé chimiothermomécanique) (adaptée de [7]) .....	6
Figure 2.4	Structure d'une fibre de bois (L : lumen ; S <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub> : paroi secondaire ; P : paroi primaire ; LM : lamelle mitoyenne) (adaptée de [7]) .....	7
Figure 2.5	Formation fibres courtes par pelage des fibres initiales (adaptée de [22]) .....	7
Figure 2.6	Force de rupture des fibres selon leur taille (PTM : pâte thermomécanique ; PMM : pâte mécanique de meule) (adaptée de [7]) .....	8
Figure 2.7	Distribution des tailles de fibres pour différentes pâtes (PTM : pâte thermomécanique ; PCTM : pâte chimiothermomécanique ; PD : pâte désencrée ; KB : Kraft blanchie) (adaptée de [7]) .....	9
Figure 2.8	Composition des parois des fibres (adaptée de [7]) .....	10
Figure 2.9	Représentation d'une chaîne de cellulose (adaptée de [6]) .....	11
Figure 2.10	Principaux monosaccharides des hémicelluloses (adaptée de [6]) .....	12
Figure 2.11	Monomères présents dans les différentes lignines .....	12
Figure 2.12	Une représentation possible de la lignine dans un bois mou (adaptée de [6]) .....	13
Figure 2.13	Une représentation possible de la lignine dans un bois dur (adaptée de [6]) .....	13
Figure 2.14	Exemples de molécules des matières extractibles (A : Isoprène ; B : $\alpha$ -pinène ; C : Bétulinol ; D : Acide oléique ; E : $\beta$ -sitostérol ; F : Phénol ; G : Vaniline ; H : Pinosylvine ; I : Chrysine) .....	15
Figure 2.15	Exemple de modification des chromophores de la lignine avec du peroxyde d'hydrogène ou de l'hydrosulfite de sodium (adapté de [7]) .....	17
Figure 2.16	Effets du coagulant ou du floculant sur les fibres (adapté de [29]) .....	19
Figure 2.17	Oxydation de la cellulose (voie A : oxydation en C6 ; voie B : oxydation en C2 et C3) .....	20
Figure 2.18	Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose au periodate de sodium .....	22

Figure 2.19	Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose au dioxyde d'azote et au tétraoxyde d'azote.....	23
Figure 2.20	Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO/NaClO/NaClO <sub>2</sub> .....	23
Figure 2.21	Structure du TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO .....	24
Figure 2.22	Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système aTEMPO/NaBr/NaClO.....	25
Figure 4.1	aTEMPO mediated oxidation experimental setup.....	36
Figure 4.2	Representation of condition effects on each response for the low oxidation optimization .....	42
Figure 4.3	Isoresponse profiles of (1) tensile and tear index and (2) yield and ISO brightness, with respect to sodium bromide and sodium hypochlorite at 0,038 mmol/g of aTEMPO .....	44
Figure 4.4	Isoresponse profiles of (1) tensile and tear index and (2) yield and ISO brightness, with respect to sodium bromide and sodium hypochlorite at 0,050 mmol/g of aTEMPO .....	44
Figure 4.5	Isoresponse profiles of (1) tensile and tear index and (2) yield and ISO brightness, with respect to sodium bromide and sodium hypochlorite at 0,062 mmol/g of aTEMPO .....	45
Figure 4.6	Temperature effect on each response at 0,24 mmol/g of NaBr, 2,95 mmol/g of NaOCl, and different aTEMPO amounts (I: 0,038 mmol/g; II: 0,050 mmol/g; and III: 0,062 mmol/g) .....	46
Figure 4.7	Light transmission according to the carboxyl content of the pulps.....	50
Figure 4.8	Representation of light transmission for each trial according to chemical quantities.....	52
Figure 4.9	Representation of condition effects on each response of the second experimental design.....	53
Figure 4.10	Isoresponse profilers of aTEMPO oxidation yield and pulp carboxyl content (I) and material Young's modulus and tensile strain at breaking point (II) according to aTEMPO quantity and sodium bromide ratio .....	54
Figure 5.1	Thermogravimetric analysis of non-oxidized and oxidized TMP before extraction and after each step of the successive extraction .....	71
Figure 5.2	XPS survey spectra of recovered precipates after hot water extraction (extraction 2) and sodium hydroxide extraction (extraction 3) of non-oxidized (NO), bleached (BI) and oxidized (Ox) TMP.....	72
Figure 5.3	Oxygen O1s deconvolution spectra of recovered precipates after hot water extraction (extraction 2) and sodium hydroxide extraction (extraction 3) of non-oxidized (NO), bleached (BI) and oxidized (Ox) TMP.....	75

Figure 5.4	C-C bonded carbon amount by oxygen / carbon atomic ratio for all extracted precipitate.....	77
Figure 6.1	Representation of the mixture design in a ternary diagram.....	87
Figure 6.2	Paper properties evolution with the paper composition to find an optimum mixture .....	92
Figure 6.3	Representation of the possible retention system for non-oxidized and highly oxidized pulp with and without cationic flocculent (C-PAM) .....	96
Figure 6.4	Paper properties containing clay .....	97
Figure 6.5	SEM images of cross section sheets from mixes M0 and M3 at low filler content (LF) and high filler content (HF).....	98
Figure 6.6	Silica and aluminum mapping on cross section of sheets from mixes M0 and M3 at high filler content .....	99
Figure 7.1	Evolution of freeness (A), weight-weighted fiber length (B), length-weighted percent fines (C), ISO brightness (D), tensile index (E) and tear index (F) according to specific energy used for the secondary refining of primary pulp of water impregnated (C2) or aTEMPO impregnated (TC2) softwood chips.....	114
Figure 7.2	Evolution of freeness (A), weight-weighted fiber length (B), length-weighted percent fines (C), ISO brightness (D), tensile index (E) and tear index (F) according to specific energy used for the secondary refining of softwood thermomechanical untreated pulp (P), pulp treated with aTEMPO in the refiner (TP) and pulp treated with aTEMPO at high consistency (HCTP) .....	116
Figure 8.1	Procédé de recyclage du milieu réactionnel lors d'oxydations aTEMPO successives.....	126
Figure 8.2	Évolution de la quantité de groupements carboxyliques et de la concentration de carbone organique total après chaque oxydation du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1).....	128
Figure 8.3	Propriétés du papier obtenu avec les pâtes provenant du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1) comparativement à du papier de PTM non oxydée (NO).....	129
Figure 8.4	Évolution de la quantité de groupements carboxyliques et de la concentration de carbone organique total après chaque oxydation du procédé de recyclage de l'oxydation forte (P2) .....	130
Figure 8.5	Évolution de la quantité de carbone organique total dans le milieu réactionnel après chaque oxydation forte .....	130
Figure 8.6	Propriétés du papier obtenu avec les pâtes provenant du procédé de recyclage de l'oxydation forte (P2) comparativement à du papier de PTM non oxydée (NO) et de la moyenne des propriétés du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1-M).....	132



Figure 8.7	Évolution de la quantité de groupements carboxyliques et du carbone organique total après chaque oxydation du procédé de recyclage optimisé (PO).....	133
Figure 8.8	Évolution de la quantité de carbone organique total dans le milieu réactionnel après chaque oxydation du procédé de recyclage optimisé (PO) .....	133
Figure 8.9	Propriétés du papier obtenu avec les pâtes provenant du procédé de recyclage optimisé (PO) comparativement à du papier de PTM non oxydée (NO) et de la moyenne des propriétés du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1-M) et de l'oxydation forte (P2-M).....	134

## Liste des Tableaux

Table 4.1	Oxidation Optimization Conditions and Factor Levels.....	38
Table 4.2	Tests and Results for the Low Oxidation Optimization .....	39
Table 4.3	Estimated Coefficient and Adjustment Information for a Model with a Significant Probability at 95% for the Low Oxidation Optimization.....	40
Table 4.4	Tests and Results of the High Oxidation Optimization.....	47
Table 4.5	Estimated Coefficient and Adjustment Information for a Model with a Significant Probability at 95% for the High Oxidation Optimization.....	49
Table 5.1	Treatment mass yield and initial pulp lignin content for each studied pulp .....	68
Table 5.2	Extractions effects on mass and lignin yield and pulp and extracted material lignin content after dichloromethane (1), hot water (2) and sodium hydroxide (3) extraction .....	69
Table 5.3	Carboxylic groups content (mmol/kg) measured for oxidized TMP and calculated for the extracted material after 4-acetamido-TEMPO treatment and each extraction.....	70
Table 5.4	XPS survey analysis for recovered precipitate of non-oxidized, bleached and oxidized TMP after hot water and sodium hydroxide extraction.....	73
Table 5.5	Peaks proportion observed in the oxygen peak deconstruction.....	76
Table 6.1	aTEMPO-mediated reaction conditions for low and high oxidation.....	86
Table 6.2	Secondary experimental design factors level .....	89
Table 6.3	Paper properties obtained for the first experimental design tests and resulting models.....	90
Table 6.4	Pulp compositions for the mineral retention analysis.....	92
Table 6.5	Total and mineral filler first pass retention obtained for each design experiments for all pulps .....	93
Table 6.6	Models obtained for total and mineral filler first pass retention for all mixtures .....	95
Table 6.7	Paper properties compared between original TMP and a mix containing oxidized pulp (M3) and clay.....	100
Table 7.1	Survey of softwood chips pretreatment and refining conditions.....	107
Table 7.2	Survey of softwood pulp pretreatment and refining conditions .....	109
Table 7.3	Properties of pulps after primary refining .....	112
Table 7.4	Effect of hydrogen peroxide bleaching on optical properties of two secondary pulp from chips.....	115

Table 7.5	Effect of hydrogen peroxide bleaching on optical properties of three secondary pulp from softwood thermomechanical pulp .....	118
Table 7.6	Carboxylic group content and nanofiber percent in highly oxidized pulp refined at different specific energy compared to a lab scale dispersion..	119
Table 8.1	Quantités de réactifs utilisées lors de l'oxydation faible ou forte .....	125
Table 8.2	Contenu en nanofibres et propriétés des films obtenus des pâtes fortement oxydées P2-I et P2-II .....	131

## Liste des Équations

$$OLY (\%) = \frac{\text{lignin mass in pulp after extraction process}}{\text{lignin mass in initial pulp}} = \frac{PLae \times Ye}{PLi} \quad (5.1) \dots\dots\dots 65$$

$$Lem (\%) = \frac{\text{lignin mass in extracted material}}{\text{total mass of extracted material}} = \frac{PLbe \times Ybe - PLae \times Yae}{Ybe - Yae} \quad (5.2) \dots\dots\dots 65$$

$$CGem \left( \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right) = \frac{CGbe \times Ybe - CGae \times Yae}{Ybe - Yae} \quad (5.3) \dots\dots\dots 66$$

$$FCGC = \frac{PCGC - SP \cdot SCGC}{1 - SP} \quad (7.1) \dots\dots\dots 110$$

## Liste des Abréviations

aTEMPO	4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpyperidine-1-oxyl
Bl	Bleached pulp (Pâte blanchie)
BTC	Batch treated chips (Copeaux traités dans un réacteur)
BTP	Batch treated pulp (Pâte traitée dans un réacteur)
C	Chips (Copeaux)
C-PAM	Polyacrylamide cationique ou cationic polycarylamide
C2, C3, C6	Carbone 2, carbone 3, carbone 6
CO	Coagulant (coagulant)
COT	Carbone organique total
CSF	Canadian Standard Freeness (Standard canadien d'indice d'égouttage)
DDJ	Dynamic Drainage Jar (Réservoir à drainage dynamique)
DTG	Derivative thermogravimetric curve (Courbe thermogravimétrique dérivée)
DTPA	Diéthylènetriaminepentaacétique ou diethylenetriaminepentaacetic
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie)
EDTA	Éthylènediaminetétraacétique
Fl	Flocculent (Flocculant)
HCTP	High consistency treated pulp (Pâte traitée à haute consistance)
HO	Highly oxidized pulp
LO	Low oxidized pulp (Pâte faiblement oxydée)
Lw	Length-weighted (pondéré en longueur)
MF	Mineral filler (Charge minérale)
NO	Non-oxidized pulp (Pâte non oxydée)
Ox	Oxidized pulp (Pâte oxydée)

P	Pulp (Pâte)
PAM	Polyacrylamide
PEO	Poly (oxyde d'éthylène)
PolyDADMAC	Polydiallyldiméthylammonium ou polydiallylméthylammonium
PTM	Pâte thermomécanique
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopie électronique à balayage)
SS	Sum of squares (Somme des carrés)
TC	Treated chips (Copeaux traités)
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpyperidine-1-oxyl
TGA	Thermogravimetric analysis (Analyse thermogravimétrique)
TMP	Thermomechanical pulp (Pâte thermomécanique)
TP	Treated pulp (Pâte traitée)
Ww	Weight-weighted (Pondéré en poids)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Spectrométrie photoélectronique par rayons X)

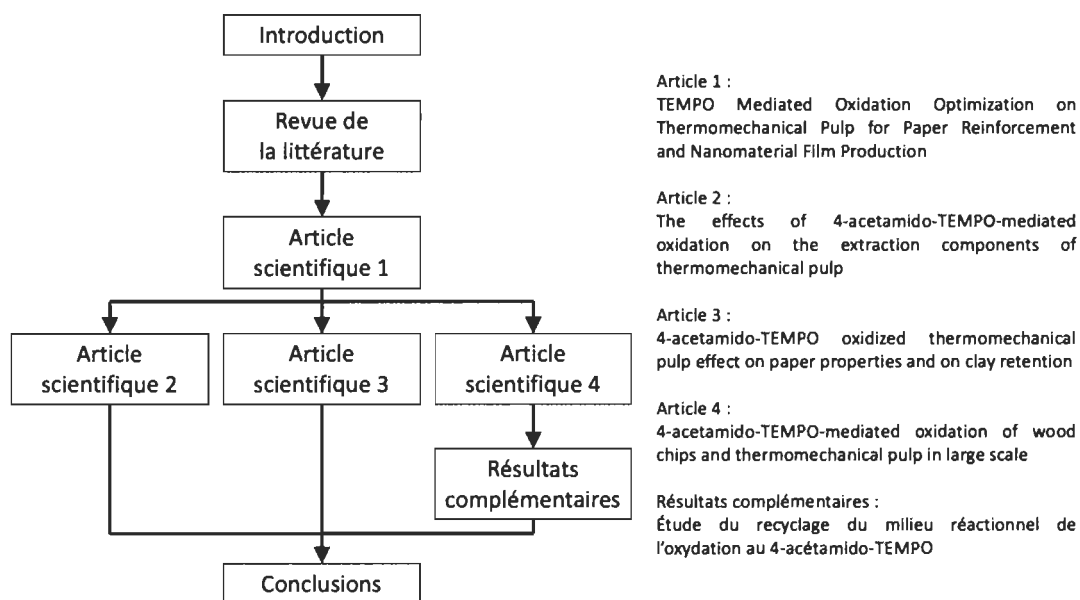
## Chapitre 1 - Introduction

Suite à la baisse de la production papetière au Québec [1], les industries du Québec cherchent à se diversifier dans le but de trouver un regain économique. C'est dans cette optique que de nouvelles recherches se développent au Québec. Il est possible de valoriser le bois présent au Canada dans le domaine énergétique [2, 3]. Cependant, cela nécessite de nouvelles installations et ne permet pas de réutiliser la machinerie déjà présente dans les industries papetières. Une alternative plus adéquate est la modification chimique des matériaux produits par des usines de pâtes et papiers [4, 5]. Les recherches se sont donc dirigées vers la transformation du composé majoritaire du bois, à savoir, la cellulose. La pâte principalement produite au Québec, la pâte thermomécanique (PTM), comporte cependant d'autres composés [6, 7] : la lignine et les hémicelluloses, en quantité non négligeable, ainsi que des matières extractibles, qui peuvent interférer au cours des réactions chimiques usuellement réalisées sur la cellulose.

La réaction qui est étudiée dans ce projet est l'oxydation au 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpyperidine-1-oxyl (aTEMPO) dans une solution basique en présence de bromure de sodium (NaBr) et d'hypochlorite de sodium (NaClO) [8, 9]. Ce système aTEMPO/NaBr/NaClO est généralement utilisé sur de la pâte Kraft, composée quasi exclusivement de cellulose, pour la production de nanocellulose [10, 11, 12]. Des études ont cependant montré que cette réaction peut être réalisée sur la pâte thermomécanique à faible et fort dosage [13, 14]. À faible concentration en produits chimiques, les fibres de la pâte vont être modifiées de manière à améliorer certaines propriétés du papier [15, 16]. À des quantités de réactifs plus importantes, la pâte fortement oxydée pourra être ajoutée en faible quantité pour la fabrication de papier [17]. De plus, cette pâte hautement chargée peut être utilisée pour la production de nanofibres dont le domaine d'application peut être très varié [18, 19].

Le projet de cette thèse a été mis en place afin de mieux connaître les effets de l'oxydation aTEMPO sur la pâte thermomécanique, les applications en découlant et évaluer le potentiel d'implantation de la réaction dans une chaîne de production industrielle. L'ensemble de ces points a été étudié dans cette thèse par articles, dont les liens entre les

chapitres sont représentés à la Figure 1.1. Après l'introduction, une revue de la littérature est réalisée pour comprendre les bases du sujet et définir une problématique de recherche. S'en suit le premier article scientifique, qui sert de point de référence aux autres articles, sur l'optimisation des conditions d'oxydation aTEMPO que ce soit pour l'oxydation faible ou forte. L'article scientifique numéro deux traite de l'effet de la réaction sur les différents composés de la pâte thermomécanique et plus particulièrement la lignine et les hémicelluloses. Le troisième article concerne l'utilisation de la pâte faiblement et fortement oxydée dans le domaine papetier. Le quatrième et dernier article montre l'impact de l'oxydation aTEMPO à différents stades de la production de PTM à l'échelle semi-industrielle. À la suite de ce dernier article, un chapitre de résultats complémentaires a été rédigé portant sur l'étude du recyclage du milieu réactionnel afin de limiter l'impact économique et environnemental du procédé d'oxydation. Pour finir, une conclusion générale regroupe les principaux résultats de chacune des études.



**Figure 1.1 Cheminement général de la thèse**



## Chapitre 2 - Revue de la littérature

De manière à avoir l'ensemble des connaissances nécessaires à la bonne compréhension du projet de recherche, ce chapitre sera divisé en deux parties. La première apportera des connaissances plus générales sur la pâte thermomécanique, son procédé de mise en pâte et la composition de ses fibres. La seconde partie est dédiée aux transformations chimiques des pâtes. Dans un premier temps, quelques oxydations connues seront présentées pour comprendre le choix de l'oxydation avec le système aTEMPO/NaBr/NaOCl pour le projet de recherche. Enfin, suite à l'étude de la littérature sur l'oxydation aTEMPO de la pâte thermomécanique, une problématique et un projet de recherche pourront être soulevés.

### 2.1 Connaissances générales sur la pâte thermomécanique

Les procédés de mise en pâte sont utilisés pour séparer les fibres entre elles avant la fabrication du papier [6, 7]. On distingue deux grands types de procédés de mise en pâte qui sont, les procédés chimiques et les procédés mécaniques [6]. Le premier nécessite des produits chimiques concentrés pour dissoudre la matrice du bois et ainsi permettre d'avoir des fibres très peu endommagées [6]. Cette technique permet d'avoir la meilleure qualité de fibre, mais est très coûteuse et peu écologique.

Il existe différents procédés de mise en pâte mécanique, mais le principe de chacun de ces procédés est le même, à savoir appliquer une force mécanique sur les copeaux de bois de manière à séparer les fibres les unes des autres [6, 7]. Ces procédés ne nécessitent pas de produits chimiques (ou en faible concentration dans certains cas) ce qui en font des procédés écologiques malgré leur forte consommation énergétique. Les traitements mécaniques ont également l'avantage d'avoir un rendement de production plus intéressant que les procédés chimiques (supérieur à 90%) [6, 7]. Le procédé de mise en pâte mécanique le plus répandu au Québec est le procédé de mise en pâte thermomécanique.

### **2.1.1 Le procédé de mise en pâte thermomécanique**

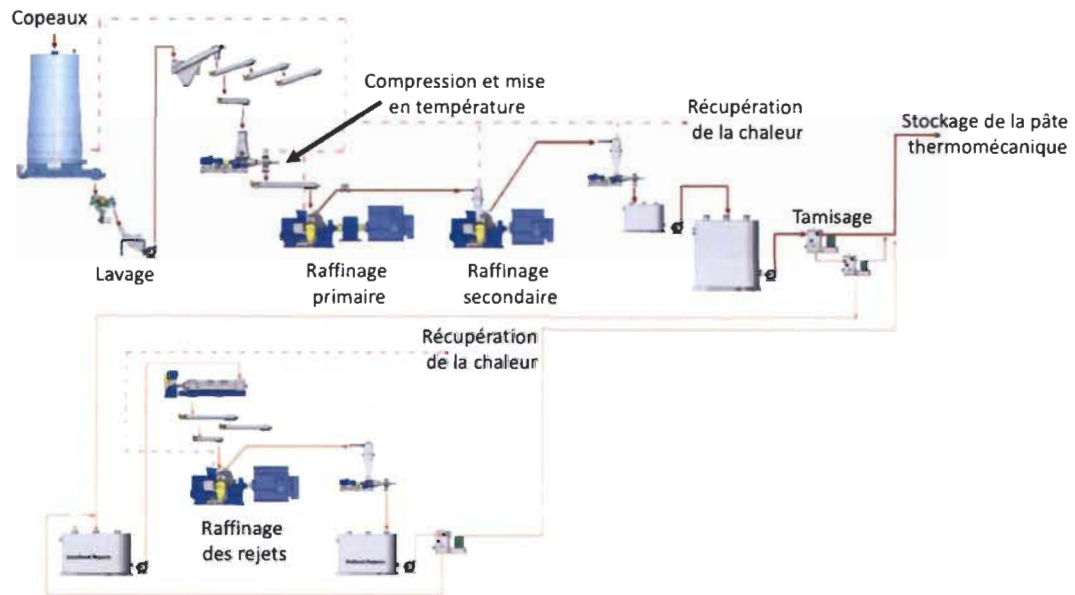
Le procédé de mise en pâte thermomécanique est un procédé répandu, car il permet d'atteindre un bon compromis entre les principaux objectifs d'une mise en pâte mécanique qui sont les suivants [7] :

- Les fibres doivent être séparées de la matrice du bois,
- La taille initiale des fibres doit, si possible, être conservée,
- La lamelle mitoyenne et la paroi primaire doivent être pelées pour produire les fibres courtes et exposer la paroi secondaire,
- La paroi secondaire doit être fibrillée.

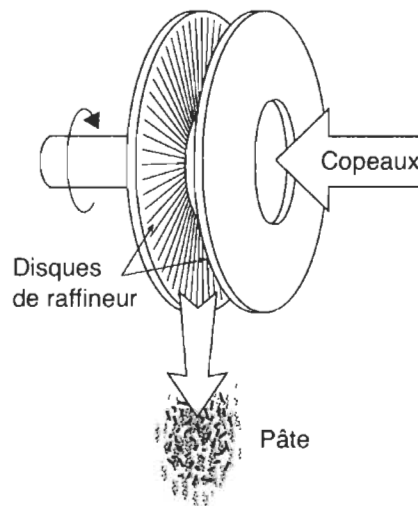
Pour comprendre l'importance de chacun de ces points, le procédé de mise en pâte thermomécanique va être détaillé dans les prochains paragraphes.

#### **2.1.1.1 Principe du procédé de mise en pâte thermomécanique**

Un procédé de mise en pâte thermomécanique nécessite plusieurs étapes pour passer des copeaux de bois à la pâte (Figure 2.1). Chacune des étapes est nécessaire, mais c'est au niveau des étapes de raffinage que le traitement mécanique a lieu. Le raffinage primaire permet de séparer les fibres de la matrice du bois ce qui nous permet déjà d'avoir une pâte mécanique. Le second raffinage est effectué pour mieux développer les fibres [6, 7]. L'étape de raffinage consiste à introduire les copeaux de bois (ou la pâte issue du premier raffinage) au centre de deux disques de raffinage (Figure 2.2). Ces disques à rainures peuvent être plats ou coniques et il peut y avoir un ou deux disques en rotation pendant le raffinage dépendamment du procédé mis en place. Le principe reste cependant le même à savoir que les copeaux introduits au centre vont être envoyés vers l'extérieur des disques par la force centrifuge [7]. Les rainures des disques vont alors permettre la séparation graduelle des fibres. Un des paramètres importants de cette étape est la distance entre les deux disques de raffinage, l'entrefer, car cela a un impact immédiat sur la qualité de la pâte obtenue et sur la consommation énergétique de l'étape de raffinage [7].



**Figure 2.1 Exemple d'installation d'une usine de pâte thermomécanique**

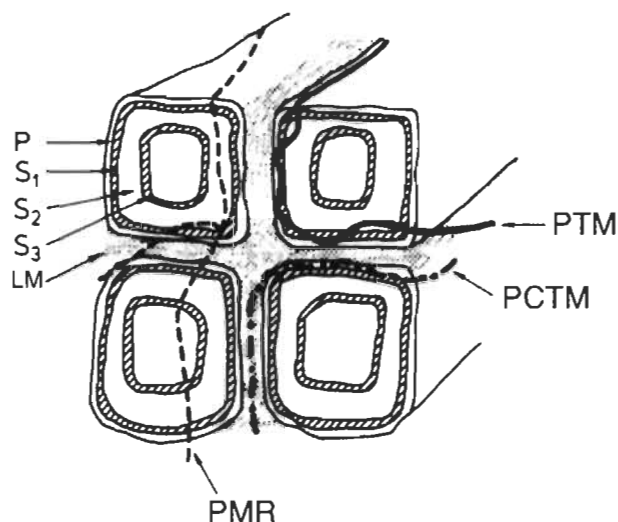


**Figure 2.2 Principe de l'étape de raffinage (adapté de [7])**

### **2.1.1.2 Effets du procédé thermomécanique sur les fibres**

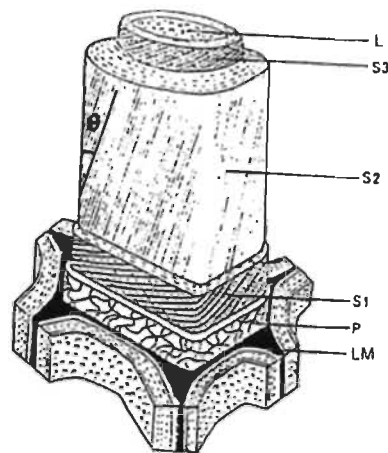
Comme expliqué précédemment, le procédé thermomécanique va séparer les fibres grâce à un traitement mécanique des copeaux de bois. Cependant, l'élévation de la température des copeaux grâce à de la vapeur va modifier l'action du traitement sur le bois (Figure 2.3). Sans l'utilisation de la vapeur, on a un procédé mécanique de raffineur dont l'effet

mécanique va engendrer la déchirure des fibres et conduire à la diminution de leur taille. Le procédé chimicothermomécanique va lui permettre de maintenir la structure de la fibre, mais le pelage de la paroi primaire et secondaire sera moins développé que lors du procédé thermomécanique. Ce dernier permet de maintenir la structure principale de la fibre tout en arrachant une partie de la paroi primaire et secondaire [7, 20, 21].



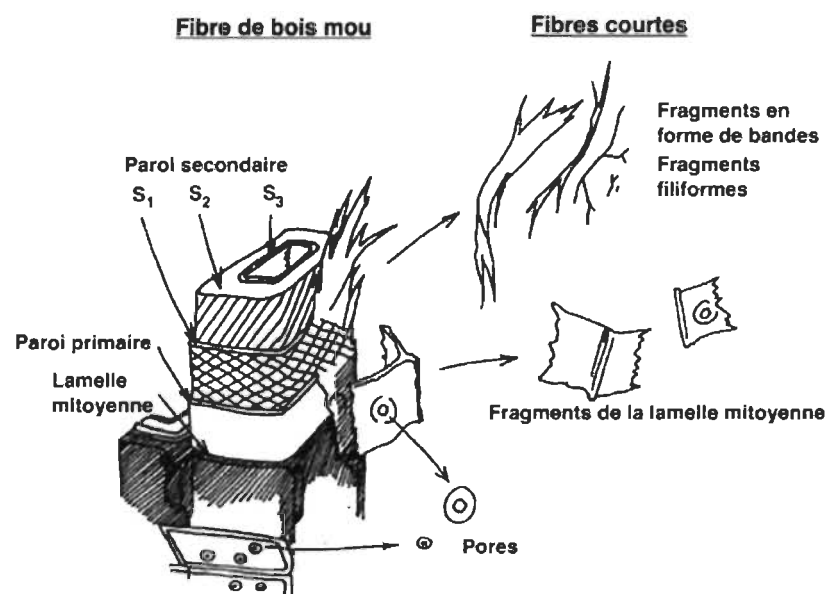
**Figure 2.3** Principe de séparation des fibres selon le procédé de mise en pâte mécanique (L : lumen ; S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> : paroi secondaire ; P : paroi primaire ; LM : lamelle mitoyenne ; PMR : procédé mécanique de raffineur ; PTM : procédé thermomécanique ; PCTM : procédé chimicothermomécanique) (adaptée de [7])

De manière générale, une fibre est composée de plusieurs parois et d'un lumen (Figure 2.4). Les parois primaires et secondaires sont responsables de la structure de la fibre alors que le lumen est un espace vide qui permet le transport de la sève dans un arbre. Dans le bois, les fibres sont maintenues entre elles par la lamelle mitoyenne qui sert de colle entre les fibres de bois. Le procédé de mise en pâte thermomécanique permet le pelage partiel de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire. Cela va permettre d'exposer et de fibriller la paroi secondaire des fibres [6, 7].



**Figure 2.4** Structure d'une fibre de bois (L : lumen ; S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> : paroi secondaire ; P : paroi primaire ; LM : lamelle mitoyenne) (adaptée de [7])

De plus, le pelage des fibres va engendrer la formation des fractions de fibres courtes (Figure 2.5). Ces fibres ont un potentiel de développement plus faible, mais possèdent une surface spécifique importante [7, 22].

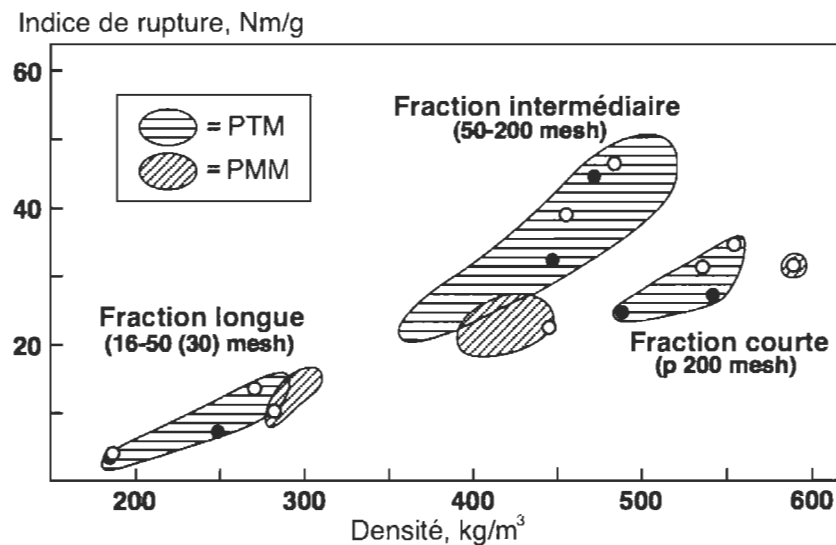


**Figure 2.5** Formation fibres courtes par pelage des fibres initiales (adaptée de [22])

Dans le papier, ces fibres ont trois rôles importants [7, 23] :

- Créer des ponts entre les fibres longues ce qui augmente les propriétés de liaisons, notamment la résistance à la rupture du papier,
- Combler l'espace interfibre et donc augmenter la densité des feuilles,
- Augmenter l'opacité des feuilles.

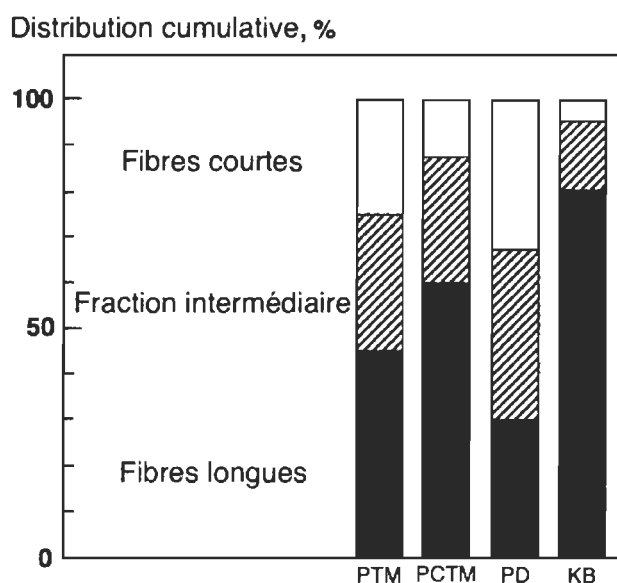
Dans les pâtes mécaniques, la présence de ces fibres courtes est nécessaire. Sans leur présence, les résistances du papier seraient nettement affectées (Figure 2.6). En effet, les fibres longues, dont la structure principale n'est que peu touchée par le procédé thermomécanique, engendrent un papier avec une densité et une résistance à la rupture relativement faible. Au contraire, les fibres courtes produisent un papier dense avec une meilleure résistance à la rupture d'où la nécessité de ces fibres dans le papier des pâtes thermomécaniques.



**Figure 2.6** Force de rupture des fibres selon leur taille (PTM : pâte thermomécanique ; PMM : pâte mécanique de meule) (adaptée de [7])

De manière générale, le procédé de mise en pâte thermomécanique permet d'obtenir un ratio d'environ 45% en fibres longues, 30% de fibres intermédiaires et 25% de fibres courtes (Figure 2.7). Comparativement à la pâte Kraft blanchie, la pâte thermomécanique

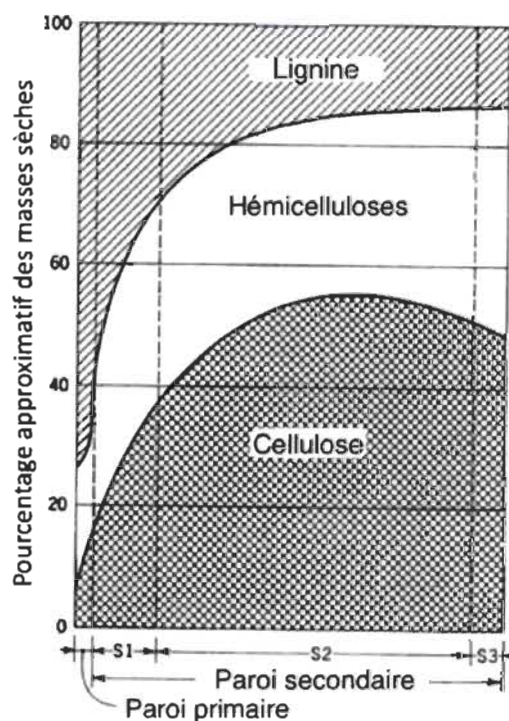
a un ratio fibres courtes sur fibres longues bien plus important. Selon les observations précédentes, on peut croire que le papier de pâte thermomécanique est plus résistant que celui de la pâte kraft or cela n'est pas le cas étant donné la différence de composition chimique des fibres entre ces deux pâtes [6, 7]. La faible quantité de lignine dans la pâte kraft rend la paroi plus flexible et la fibre s'affaisse sur elle-même permettant ainsi une grande surface de contact.



**Figure 2.7** Distribution des tailles de fibres pour différentes pâtes (PTM : pâte thermomécanique ; PCTM : pâte chimiothermomécanique ; PD : pâte désencrée ; KB : Kraft blanchie) (adaptée de [7])

### 2.1.2 Composition chimique des fibres de bois

On dénombre trois composés majoritaires dans le bois : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine qui se trouvent à différents endroits dans les fibres (Figure 2.8) [6, 7, 24]. On retrouve également des matières extractibles qui sont présentes en plus faible quantité, mais qui ne sont pas totalement éliminées dans le procédé de mise en pâte thermomécanique, contrairement à un procédé de mise en pâte chimique.



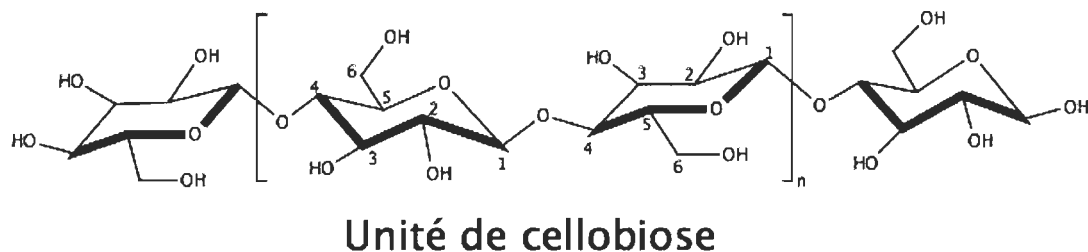
**Figure 2.8 Composition des parois des fibres (adaptée de [7])**

La cellulose et les hémicelluloses favorisent les propriétés mécaniques du papier tandis que la lignine a des effets néfastes. Elle rend les fibres rigides ce qui va diminuer le potentiel de contact entre les fibres. Ce composé empêche également la formation de liaisons hydrogène entre chaînes cellulodiques réduisant notamment les résistances mécaniques du papier. De plus, la lignine produit des groupements chromophores au cours du temps ce qui donne une coloration jaune au papier. Comme le procédé thermomécanique n'élimine pas la lignine, les propriétés mécaniques du papier sont inférieures à celles d'un papier produit par un procédé chimique. La présence de la lignine dans la pâte thermomécanique est la raison pour laquelle des recherches de modifications chimiques de la pâte ont lieu sans pour autant éliminer ce composé afin de conserver un rendement important. Cependant, avant de comparer les différentes techniques de modifications chimiques de la pâte, il est nécessaire de connaître la structure et les effets des différents constituants du bois que l'on retrouve dans les pâtes thermomécaniques.



### 2.1.2.1 La cellulose

La cellulose est le composé majoritaire du bois et est responsable de la structure des fibres [6]. La cellulose est un polymère d'unités anhydroglucosidiques reliées par des liaisons  $\beta$ -1,4. L'unité de répétition de la chaîne de cellulose est la cellobiose qui correspond à deux unités d'anhydroglucose (Figure 2.9). Une chaîne de cellulose native possède un degré de polymérisation (de l'unité d'anhydroglucose) d'environ 10 000. 50 à 70 % de la cellulose présente dans le bois est sous forme cristalline, c'est-à-dire sous une forme rigide et résistante aux modifications chimiques. En opposition à la forme cristalline, la forme amorphe de la cellulose est, elle, favorable aux traitements chimiques.



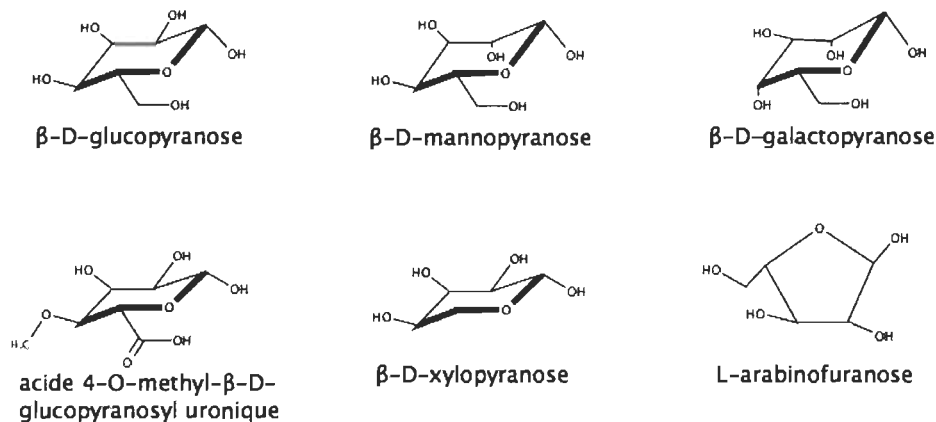
**Figure 2.9** Représentation d'une chaîne de cellulose (adaptée de [6])

### 2.1.2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses correspondent également à des chaînes de polymères avec un degré de polymérisation d'environ 100 à 200 unités de monosaccharide [6]. On parle des hémicelluloses puisque les chaînes de polymères peuvent être composées de plusieurs monosaccharides. Les hémicelluloses sont constituées de sucres à six carbones, hexoses : mannose, galactose, glucose et 4-O-méthyl-D-glucoronique, et de sucres à cinq carbones, pentoses : xylose et arabinose (Figure 2.10).

Au niveau papetier, les hémicelluloses ont l'avantage d'augmenter le rendement de production en pâte et également certaines propriétés du papier comme la résistance à la rupture ou à l'éclatement [6]. Pour le procédé de mise en pâte thermomécanique, la présence d'hémicelluloses permet donc d'améliorer les résistances du papier. Du point de vue chimique, les hémicelluloses sont partiellement solubles en solution alcaline

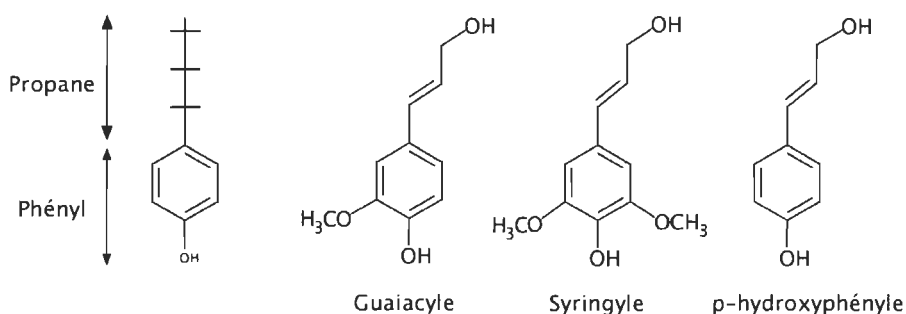
principalement à cause du groupement acide carboxylique de l'acide 4-O-méthyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl uronique [6].



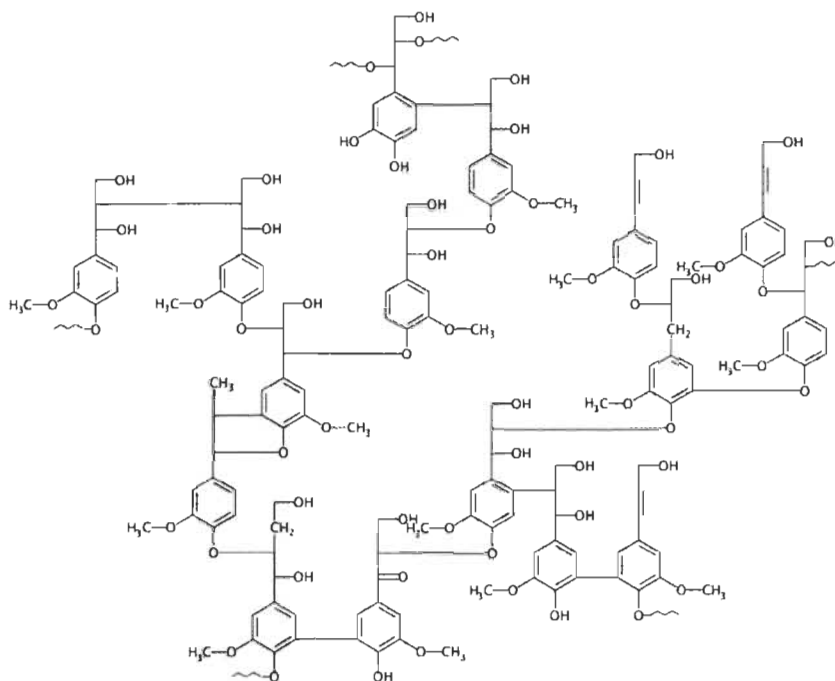
**Figure 2.10 Principaux monosaccharides des hémicelluloses (adaptée de [6])**

### 2.1.2.3 La lignine

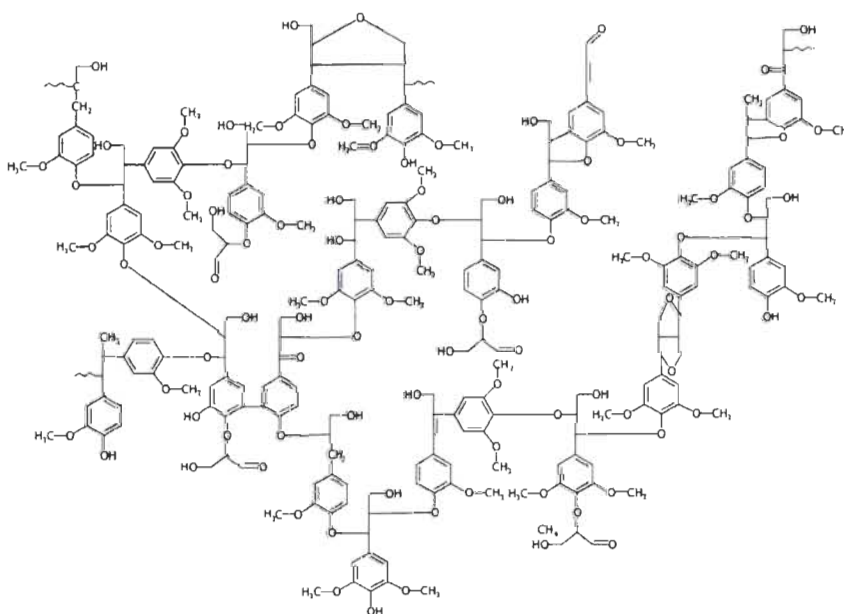
L'unité fondamentale de la lignine est le monomère phénylpropane (Figure 2.11). Ce monomère peut avoir différentes substitutions dépendamment du type de bois. Dans le bois mou, on retrouvera principalement des monomères de guaiacyle alors que dans le bois dur, le syringyle est le monomère principal. La lignine est un polymère tridimensionnel à caractère aromatique très complexe (Figure 2.12 et Figure 2.13) et à haut poids moléculaire dans le bois [6]. La lignine se retrouve dans tous les végétaux, principalement dans la lamelle mitoyenne, et joue le rôle d'adhésif entre les fibres.



**Figure 2.11 Monomères présents dans les différentes lignines**



**Figure 2.12** Une représentation possible de la lignine dans un bois mou (adaptée de [6])



**Figure 2.13** Une représentation possible de la lignine dans un bois dur (adaptée de [6])

Ce composé du bois reste toutefois difficile à analyser ce qui ne permet pas de connaître précisément les effets des réactions chimiques. De plus, sa structure diffère d'un type de bois à un autre, voire dans une même espèce.

#### **2.1.2.4 Les matières extractibles**

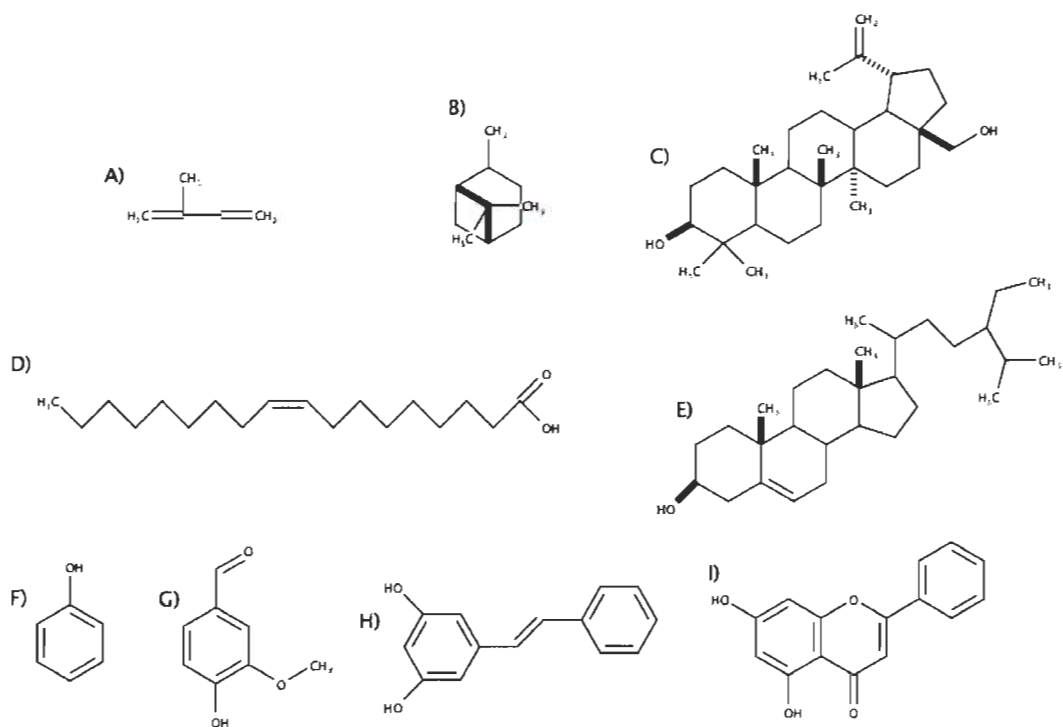
Les matières extractibles sont des composés à poids moléculaire très variés et qui sont par définition solubles dans les solvants organiques et dans l'eau [6]. Leur nature varie entre les espèces et même au sein d'un même arbre avec plus de 100 constituants différents possibles. On peut toutefois regrouper les principaux constituants dans des catégories : les terpènes, les triglycérides et les composés phénoliques [6].

Les terpènes sont des composés formés à partir de l'unité isoprène (Figure 2.14). On retrouve majoritairement dans le bois des monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes et triterpènes composés respectivement de deux, trois, quatre et six unités d'isoprène. On retrouve également des terpénoïdes qui sont des dérivés des terpènes (alcool, aldéhyde, éther, ester). L'ensemble de ces composés se retrouve dans les résines du bois.

Les triglycérides et acides gras du bois sont principalement des composés à 18 carbones avec différentes quantités de groupements insaturés (Figure 2.14). La nature des triglycérides et des acides gras varie grandement en fonction de l'espèce du bois. Le bois contient également des stérols qui sont des composés avec un grand nombre de carbones et une fonction alcool.

Les composés phénoliques existent en grand nombre dépendamment des ramifications présentes sur le cycle aromatique principal. De plus, on retrouve dans le bois des composés phénoliques plus complexes, formés par plusieurs composés phénoliques simples, que l'on classe en stilbènes, flavonoïdes, tannins et lignanes (Figure 2.14).

Lors du procédé de mise en pâte thermomécanique, les matières extractibles ne sont que partiellement éliminées, une partie se retrouve donc dans la pâte thermomécanique finale [7].



**Figure 2.14 Exemples de molécules des matières extractibles (A : Isoprène ; B :  $\alpha$ -pinène ; C : Bétulinol ; D : Acide oléique ; E :  $\beta$ -sitostérol ; F : Phénol ; G : Vaniline ; H : Pinosylvine ; I : Chrysine)**

### 2.1.3 Le papier de pâte thermomécanique

Le procédé de mise en pâte thermomécanique est utilisé pour la production de pâte à faible coût et haut rendement mais cette pâte ne permet pas de produire du papier de haute qualité et est généralement utilisée pour la production de papier journal. Cependant, il existe plusieurs grades de papier allant du papier journal au papier utilisé dans les livres en passant par le papier couché ou encore le papier calandré. Ces différents types de papier possèdent des caractéristiques qui sont propres à leur grade papetier et dont les propriétés peuvent être divisées en trois principales catégories : les propriétés optiques, les propriétés mécaniques et les propriétés de texture.

### 2.1.3.1 Principales propriétés du papier

Les propriétés de texture correspondent aux propriétés comme le grammage, la porosité ou encore la perméabilité à l'air ou aux liquides. Le grammage, exprimé en  $\text{g/m}^2$ , est notamment relié à la souplesse du papier. Un papier avec un faible grammage sera plus souple ce qui risque par exemple d'augmenter les chances de bourrage dans une imprimante conventionnelle. Le grammage est donc une donnée importante du papier et varie suivant le type de papier produit. On retrouve par exemple un grammage d'environ  $45 \text{ g/m}^2$  pour le papier journal standard tandis qu'un papier d'impressions se situe aux alentours de  $80$  à  $90 \text{ g/m}^2$  [25]. La porosité est responsable de la qualité de l'impression. Un papier peu poreux aura tendance à être un papier de meilleure qualité pour l'impression. Des procédés de couchage ou de calandrage sont parfois effectués pour améliorer la qualité du papier pour l'impression [25].

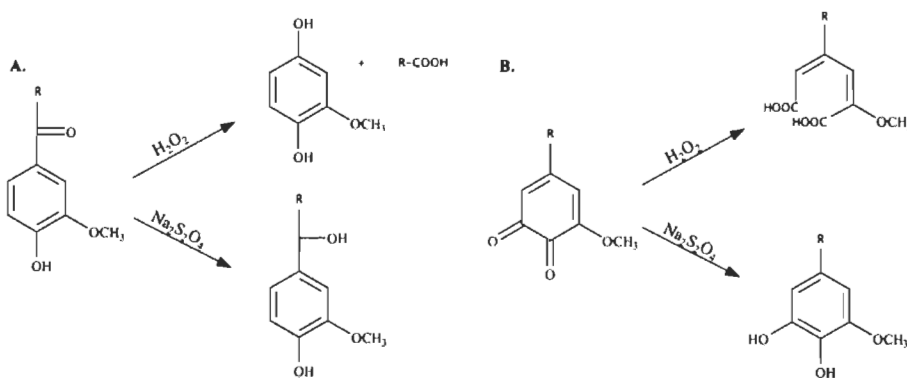
Les propriétés mécaniques sont des mesures de la résistance du papier face à différentes contraintes. On retrouve ainsi la résistance à la traction, à la déchirure, à l'éclatement ou encore au pliage. Ces propriétés sont ainsi responsables de l'aptitude au froissement du papier ou encore de sa dégradation vis-à-vis des différentes contraintes physiques qui lui sont appliquées. Les principales propriétés mécaniques que l'on va étudier sont l'indice de rupture et l'indice de déchirure. L'indice de rupture, exprimé en  $\text{N.m/g}$ , est influencé par la longueur des fibres et la cohésion entre les fibres. L'indice de déchirure, exprimé en  $\text{mN.m}^2/\text{g}$ , est lui aussi dépendant de la longueur des fibres et de la cohésion entre ces fibres mais aussi de la force intrinsèque des fibres [6]. Pour un papier d'impression composé de PTM de bois mou, on obtient un indice de rupture de l'ordre de  $52 \text{ N.m/g}$  et un indice de déchirure d'environ  $7,2 \text{ mN.m}^2/\text{g}$  [6].

Enfin, il y a les propriétés optiques du papier. La brillance, la blancheur, la couleur ou le coefficient de diffusion de la lumière sont toutes des propriétés qu'il peut être nécessaire de prendre en considération dans certains grades papetier. Les papiers journaux auront une blancheur plus faible ( $\sim 60\%$  ISO) alors que dans des magazines, on peut chercher une blancheur beaucoup plus importante ( $\sim 85\%$  ISO) [6]. Les propriétés optiques sont très importantes et peuvent limiter l'utilisation de certaines pâtes pour des applications

spécifiques. Ainsi, il est parfois nécessaire de blanchir la pâte ou d'ajouter des pigments pour améliorer les propriétés optiques du papier.

### 2.1.3.2 Blanchiment des pâtes thermomécaniques

Le blanchiment des pâtes chimiques et des pâtes mécaniques est basé sur deux principes différents. Dans le cas des pâtes chimiques, l'objectif est de poursuivre le procédé de mise en pâte en poussant davantage la délignification. Pour effectuer cette étape de blanchiment, les produits utilisés peuvent être l'oxygène, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore ou encore le peroxyde d'hydrogène [26]. Le principal avantage des pâtes mécaniques est leur fort rendement. L'objectif du blanchiment n'est donc pas de dissoudre la lignine, qui engendrerait une perte de rendement, mais de modifier les groupements chromophores de la pâte. Pour cela, des agents réducteurs comme l'hydrosulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ou des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peuvent être utilisés [6, 26] pour agir sur les chromophores de la lignine comme présenté sur la Figure 2.15.



**Figure 2.15 Exemple de modification des chromophores de la lignine avec du peroxyde d'hydrogène ou de l'hydrosulfite de sodium (adapté de [7])**

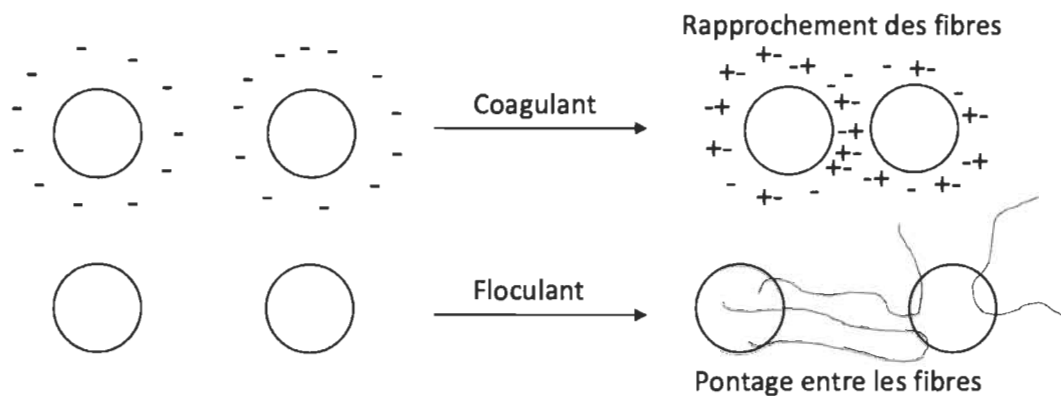
Le procédé de blanchiment le plus répandu et le plus efficace sur la pâte thermomécanique est le blanchiment au peroxyde d'hydrogène pouvant augmenter la blancheur ISO de 15 à 20%. Le blanchiment se fait à moyenne ou haute consistance (10 à 40%) sur une période de 2 à 4 heures avec une température comprise entre 70 et 80°C [7]. Le mécanisme fait intervenir l'anion perhydroxyle ( $\text{OOH}^-$ ) ce qui nécessite d'être en milieu basique [7, 27].

Toutefois, le peroxyde d'hydrogène peut être dégradé en présence d'ions métalliques. Il est donc nécessaire de prétraiter la pâte à l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou au diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) pour chélater les ions métalliques [7, 27]. De plus, pour limiter la dégradation du peroxyde d'hydrogène, du silicate de sodium est ajouté lors de l'étape de blanchiment. Enfin, pour éviter le noircissement alcalin à la fin du blanchiment, une acidification avec de l'acide sulfurique, du bisulfite ou une solution de dioxyde de soufre est effectuée [7, 27].

### **2.1.3.3 Systèmes de rétention de charge**

L'utilisation de charge minérale dans le papier est reconnue pour améliorer les propriétés optiques du papier mais permet également d'améliorer la qualité d'impression et de réduire le coût de production étant donné que les minéraux sont moins dispendieux que la pâte [28]. Dans le papier journal, on peut ainsi retrouver entre 0 à 12 % de charge minérale [28]. Il existe quatre charges principalement utilisées dans l'industrie du papier à savoir la glaise kaolin, le talc, le carbonate de calcium et le dioxyde de titane [28]. L'inconvénient de l'utilisation des charges minérales est la diminution des résistances mécaniques. De plus, les minéraux, comme la glaise, ne possèdent pas de capacités de liaisons. Pour permettre une formation de feuille de qualité et faciliter la rétention de charges, des agents de rétention sont utilisés. Ces agents de rétention se divisent en deux catégories, les coagulants et les floculants. Les coagulants sont des polymères cationiques hautement chargés qui sont utilisés pour neutraliser les déchets anioniques dans une suspension de pâte [29] limitant les répulsions de charge et facilitant les liaisons entre les fibres comme montré sur la Figure 2.16. Parmi les coagulants les plus répandus, on trouve les polyamines, les chlorures de polydiallyldiméthylammonium (polyDADMAC) ou encore le polyéthylène imine. Les floculants sont des polymères à haut poids moléculaire pouvant être anionique, cationique ou neutre. Ils créent un pont entre les fibres (Figure 2.16). Les floculants les plus utilisés sont les polyacrylamides (PAM) ou les poly (oxyde d'éthylène) (PEO).





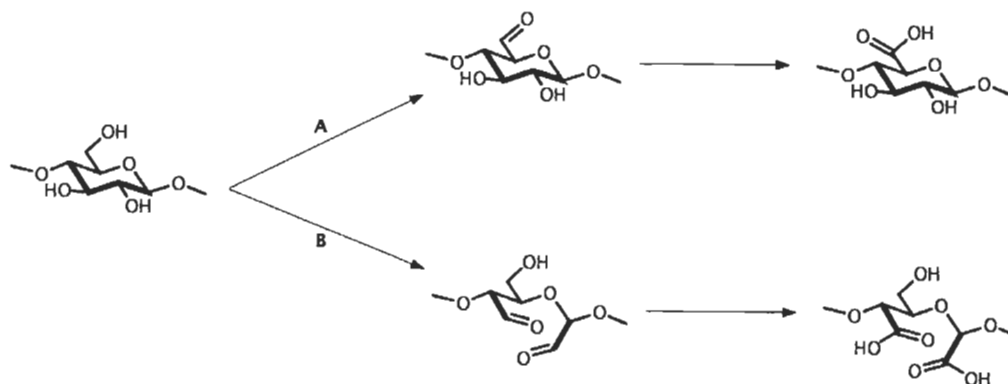
**Figure 2.16 Effets du coagulant ou du flocculant sur les fibres (adapté de [29])**

Les systèmes de rétention de charge peuvent utiliser un seul composé de rétention (coagulant ou flocculant) ou être une combinaison de coagulant et flocculant. Pour les systèmes à deux composants, il est possible d'associer le coagulant cationique à un flocculant neutre, anionique ou cationique. Le coagulant est ajouté en premier à la suspension de fibre et charge minérale afin de neutraliser les déchets anioniques puis l'ajout de flocculant va permettre un pontage entre les fibres retenant une partie de la charge minérale dans les flocs. Le système de rétention qui sera étudié utilise le polyDADMAC comme coagulant et un polyacrylamide cationique (C-PAM) comme flocculant. Ce système est l'un des plus répandu et permet, dans notre cas, d'étudier la rétention de glaise kaolin, un des pigments les plus utilisés dans l'industrie papetière.

## 2.2 Les modifications chimiques des pâtes à papier

Il existe plusieurs modifications chimiques possibles de la pâte à papier favorisant diverses applications [4, 5]. Les quatre transformations chimiques majeures des pâtes à papier sont l'éthérification, l'estérification, la substitution nucléophile et l'oxydation. Ces transformations modifient la nature des composés de la pâte ce qui modifie ses propriétés initiales. Dans notre étude, c'est la réaction d'oxydation de la pâte qui est étudiée pour sa capacité à améliorer le potentiel de liaison entre les fibres dans le papier et à faciliter la production de nanofibres.

Majoritairement étudiée sur la cellulose, l'oxydation d'une unité d'anhydroglucose peut s'effectuer sur le carbone 6 (C6) ou sur les carbones 2 et 3 (C2 et C3) (Figure 2.17) [5]. L'oxydation en C6 conduit à la formation d'un groupement aldéhyde puis d'un groupement carboxylique. L'oxydation en C2 et C3 va, de la même manière, former deux groupements aldéhydes puis deux groupements carboxyliques. Cependant, l'oxydation des C2 et C3 engendre une rupture de cycle qui conduit à la dépolymérisation de la cellulose et à la diminution de la force intrinsèque des fibres [5].



**Figure 2.17 Oxydation de la cellulose (voie A : oxydation en C6 ; voie B : oxydation en C2 et C3)**

Ce type de transformation a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du papier [15]. L'oxydation va pouvoir augmenter les résistances mécaniques du papier selon deux principes. Le premier est de former des groupements aldéhydiques qui permettent la création de liaisons hémiacétales covalentes entre un hydroxyle et un aldéhyde de deux fibres différentes [30]. Ce type de liaison augmente grandement les résistances mécaniques du papier notamment en présence d'eau, car la liaison n'est pas affectée par la présence de molécules d'eau, contrairement aux liaisons hydrogènes, généralement responsables des liens entre les fibres. Le second principe pour améliorer les résistances du papier est d'augmenter le potentiel de liaison hydrogène entre les fibres. La création des groupements carboxyliques dans la pâte par une oxydation permet d'accroître ce potentiel de liaison lorsque la quantité de ces groupements n'est pas trop élevée [31, 32]. Lorsque la pâte contient une grande quantité de groupements carboxyliques, les microfibrilles vont avoir tendance à se repousser/ à cause des fortes charges négatives induites ce qui favorise la production de microfibrilles et nanofibrilles par dispersion

mécanique. Cette méthode n'est pas la seule permettant de produire de la nanocellulose, mais elle a l'avantage de produire des sites fonctionnels sur la pâte et ainsi d'améliorer les interactions avec des polymères.

### **2.2.1 Différentes oxydations possibles**

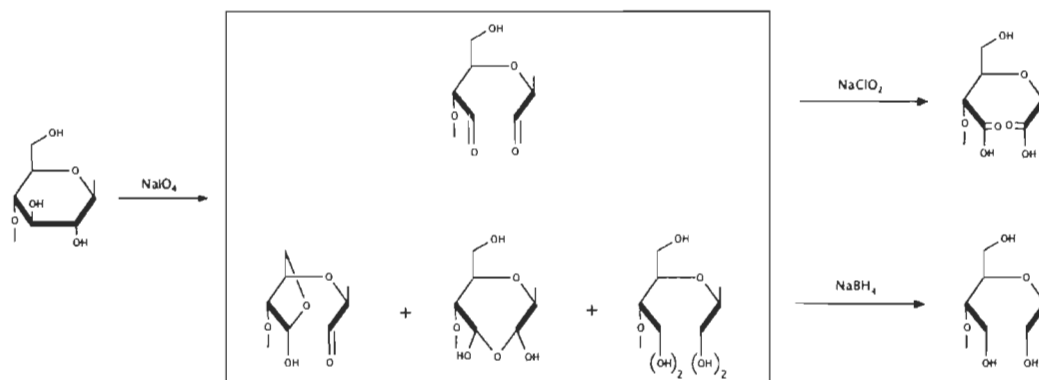
Au cours des années, plusieurs méthodes d'oxydation de la pâte ont été développées [4, 5, 33]. Afin de bien comprendre le principe et les étapes d'oxydation, les réactions ont été principalement étudiées sur de la pâte Kraft composée quasi uniquement de cellulose. Une comparaison des différentes méthodes d'oxydation de la cellulose permet dans un premier temps d'identifier un système d'oxydation favorable aux objectifs souhaités. Dans cette partie, quatre méthodes d'oxydation sont étudiées : l'oxydation au periodate de sodium, au dioxyde et tétraoxyde d'azote, avec le système TEMPO/ NaClO/ NaClO<sub>2</sub> et avec le système aTEMPO/ NaBr/ NaClO.

#### **2.2.1.1 Oxydation au periodate de sodium**

La première oxydation qui a été étudiée sur la cellulose est l'oxydation au periodate de sodium (NaIO<sub>4</sub>). Cette réaction est sélective aux carbones 2 et 3 de la cellulose ce qui va engendrer un clivage de la liaison C2-C3 [34, 35]. Différents groupements et liaisons seront alors formés sur ces carbones pouvant ainsi conduire à deux aldéhydes, deux diols ou d'autres possibilités (Figure 2.18). Ces différents composés pourront alors être de nouveau oxydés dans du chlorite de sodium (NaClO<sub>2</sub>), pour former deux groupements carboxyles sur les C2 et C3, ou être réduits dans du tétrahydruroborate de sodium (NaBH<sub>4</sub>), pour former deux alcools primaires [35].

Cette réaction pourrait avoir un potentiel intéressant par sa capacité à produire deux aldéhydes ou deux groupements carboxyliques favorables pour le renfort papetier et la production de nanofibres. Toutefois, le clivage de la liaison C2-C3 au cours de la réaction engendre une dépolymérisation de la cellulose ce qui va diminuer la force intrinsèque des fibres et le rendement final. Des composés secondaires sont inévitablement formés ce qui réduit l'intérêt de la réaction. Enfin, une autre raison pour laquelle cette réaction n'est pas

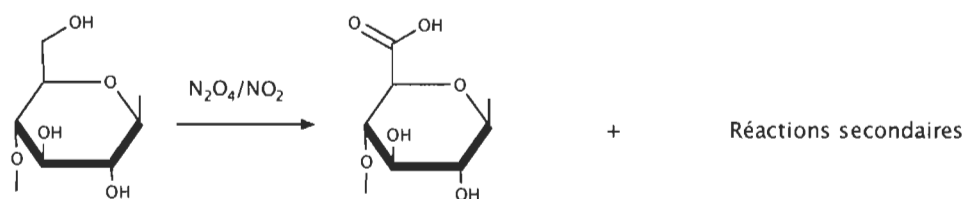
retenue est l'utilisation du periodate de sodium qui est toxique et nocif pour l'environnement.



**Figure 2.18 Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose au periodate de sodium**

### 2.2.1.2 Oxydation au dioxyde et tétraoxyde d'azote

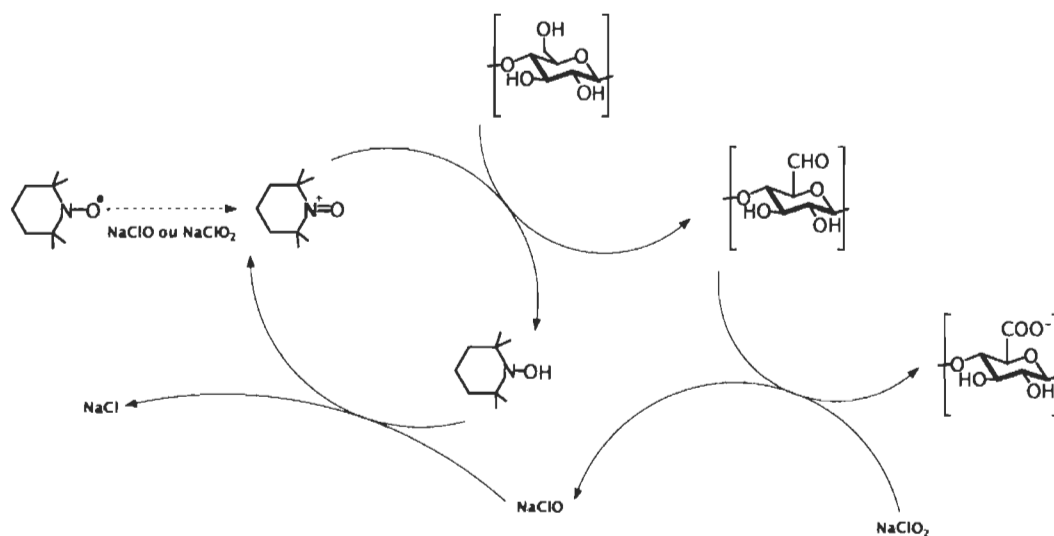
Les réactions au dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) ou au tétraoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) sont sélectives au carbone 6 de la cellulose (Figure 2.19) [33, 36, 37]. Les premières recherches utilisaient le dioxyde d'azote pour convertir l'alcool primaire de la cellulose en groupement carboxylique. Cependant, avec cette technique seuls 20% des hydroxyles étaient convertis [36]. L'utilisation du tétraoxyde d'azote a grandement augmenté le taux de conversion de la réaction permettant ainsi d'atteindre une modification de 95% des alcools primaires [37]. Toutefois, des réactions secondaires ont lieu au cours de la réaction ayant notamment pour effet de dépolymériser la cellulose. Des recherches plus récentes ont montré que l'oxydation avec le dioxyde d'azote dans du tétrachlorométhane permet d'obtenir des groupements carboxyliques sur la cellulose, mais le temps de réaction est de plusieurs heures (jusqu'à 40 heures) et la structure des fibres est fortement dégradée [38]. Cela est causé par l'importante dépolymérisation de la cellulose engendrée au cours de la réaction. Cette oxydation permet donc d'augmenter la quantité de groupements carboxyliques de la cellulose, mais les effets secondaires de la réaction limitent son utilisation notamment pour la production de papier renforcé.



**Figure 2.19** Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose au dioxyde d'azote et au tétraoxyde d'azote

### 2.2.1.3 Oxydation avec le système TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

L'oxydation avec le système 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO), hypochlorite de sodium (NaClO) et chlorite de sodium (NaClO<sub>2</sub>) est une des techniques d'oxydation développées avec le TEMPO [39, 40]. Cet agent oxydant permet d'effectuer une oxydation sélective de la cellulose sur le carbone 6 et donc de former un aldéhyde puis un groupement carboxylique en C6 sans avoir une perte de rendement significative (Figure 2.20) [39, 40].



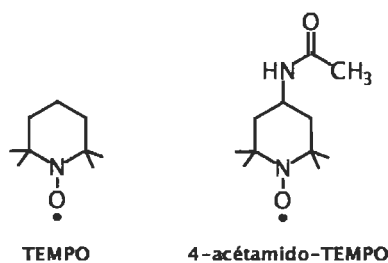
**Figure 2.20** Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

Cette oxydation n'a pourtant pas été très longuement étudiée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le temps de réaction nécessaire pour transformer une quantité convenable d'hydroxyles en carboxyles est relativement long (plus de 5 heures) [39, 40]. De plus, le TEMPO utilisé dans cette réaction n'est pas totalement stable et possède une mauvaise

solubilité dans l'eau [41, 42, 43]. Pour finir, il a également été montré que cette technique d'oxydation va engendrer une diminution du degré de polymérisation de la cellulose. Pour toutes ses raisons, cette oxydation bien que sélective et intéressante n'est pas retenue pour la suite de la recherche [44].

#### 2.2.1.4 Oxydation avec le système aTEMPO/NaBr/NaClO

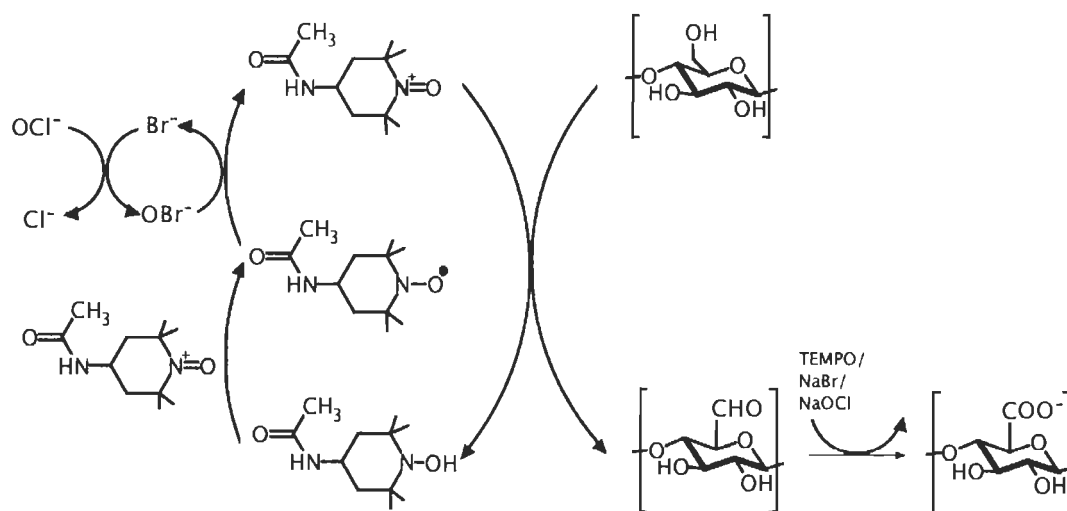
Il existe des dérivés du TEMPO qui maintiennent le caractère sélectif de l'oxydation tout en palliant les inconvénients de ce composé. Ainsi, l'oxydation avec le système 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (aTEMPO), bromure de sodium (NaBr) et hypochlorite de sodium (NaOCl) a un potentiel fort intéressant [41, 42, 43]. Cette réaction ressemble à l'oxydation précédente avec l'utilisation d'un dérivé du TEMPO. Les deux molécules de TEMPO diffèrent par la présence d'un groupement amide sur le cycle (Figure 2.21). La présence de ce groupement amide permet à la fois de rendre la molécule plus stable et également d'améliorer sa solubilité dans l'eau sans diminuer son potentiel d'oxydation [41, 42, 43].



**Figure 2.21 Structure du TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO**

L'utilisation du 4-acétamido-TEMPO requiert la présence de co-oxydant pour effectuer l'oxydation. Le plus répandu est le couple NaOCl/NaBr qui va dans un premier temps réagir ensemble pour former l'ion hypobromite. Celui-ci va alors réagir avec la molécule aTEMPO sous sa forme radicalaire pour obtenir l'ion oxoammonium. C'est sous cette forme que le aTEMPO va pouvoir oxyder dans un premier temps l'alcool primaire de la cellulose en aldéhyde. Un second cycle va alors permettre d'oxyder l'aldéhyde précédemment formé en groupement carboxylique (Figure 2.22) [12, 13, 45]. Au cours de la réaction, il est nécessaire de consommer deux moles d'hypochlorite de sodium pour la

formation d'une mole de groupement carboxylique. Le NaClO est donc le produit ajouté en excès dans la réaction alors que les autres réactifs (aTEMPO et NaBr) sont régénérés au cours de la réaction.



**Figure 2.22 Schéma réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système aTEMPO/NaBr/NaClO**

Cette réaction a été étudiée dans un premier temps pour former un fort taux de groupements carboxyliques dans la pâte. Ainsi, il est possible par dispersion d'obtenir de la nanocellulose hautement chargée et pouvant réagir avec des polymères [11, 12, 46]. Des recherches se sont également intéressées à l'utilisation de cette réaction dans le cadre du renfort papetier [9, 32]. Les résultats se sont montrés concluants puisque l'oxydation permet à la fois d'avoir des carboxyles et des aldéhydes non convertis. La réaction permet donc d'augmenter le potentiel de liaison hydrogène entre les fibres, mais également de créer des liaisons hémiacétales entre les aldéhydes et les hydroxyles de différentes fibres [30]. Toutefois, la réaction a majoritairement été étudiée sur une pâte Kraft composée quasi uniquement de cellulose or dans ce projet de recherche, l'oxydation est réalisée sur une pâte thermomécanique composée de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de matières extractibles.

### 2.2.2 L'oxydation aTEMPO sur la pâte thermomécanique

L'oxydation avec le système aTEMPO/NaBr/NaClO sur une pâte contenant à la fois de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine a été l'objet de quelques études [13, 14, 31, 32]. Toutes les recherches montrent qu'une modification chimique de la pâte thermomécanique est possible avec ce système réactionnel [13, 14]. Cependant, les résultats montrent que l'oxydation ne devient plus uniquement sélective à l'alcool primaire de la cellulose puisqu'il y a un effet de dégradation de la lignine et des hémicelluloses [13]. Toutefois, la dégradation des constituants semble pouvoir être contrôlée suivant les conditions réactionnelles [47]. Le facteur ayant le plus fort impact sur la quantité finale de lignine et d'hémicelluloses est l'hypochlorite de sodium [48, 49]. Celui-ci est en effet connu pour sa capacité de blanchiment des pâtes mécaniques, ce qui va engendrer une compétitivité entre la réaction d'oxydation et la dégradation des composés [49]. La quantité d'hypochlorite de sodium nécessaire pour obtenir une même quantité de groupements carboxyliques sera donc plus importante lors de l'oxydation d'une pâte thermomécanique comparativement à l'oxydation de la pâte Kraft. De plus, un des avantages du procédé de mise en pâte thermomécanique est son fort rendement de production, il faudra donc limiter la perte de composés que peut occasionner la dégradation des différents constituants de la pâte.

La pâte thermomécanique aTEMPO oxydée a d'abord été étudiée dans le cadre du renfort papetier [14-16, 31, 32]. L'oxydation permet d'augmenter la quantité de groupements carboxyliques de la pâte et ainsi d'améliorer le potentiel de liaison entre les fibres conduisant à une augmentation des résistances à la rupture et à l'éclatement [16, 50, 51]. L'oxydation a également pour effet de diminuer la force intrinsèque des fibres ce qui va engendrer une diminution de la résistance du papier face à la déchirure [15, 16, 51]. Des essais d'incorporation de pâte aTEMPO oxydée avec une PTM non oxydée ont montré qu'il est possible de favoriser l'ensemble des résistances mécaniques du papier [32, 52] permettant même le remplacement de pâte Kraft dans certains grades papetiers [32]. De plus, la présence de groupements carboxyliques dans la pâte semble limiter la quantité de solides dissous des eaux utilisées lors de la formation des feuilles, sans affecter les propriétés du papier [31].



Une autre voie d'application étudiée de la PTM aTEMPO oxydée est la formation de nanofibres. Les nanofibres sont considérées comme des fibres dont au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre [53]. Les études se sont davantage basées sur l'utilisation de la nanocellulose pour le développement de nouvelles applications dans un grand nombre de domaines comme la médecine [54], les matériaux composites [55], l'emballage alimentaires [56, 57] ou encore le renfort papetier [32]. Toutefois, pour plusieurs de ces applications, il peut être envisageable de remplacer la nanocellulose de pâte Kraft par des nanofibres de pâte thermomécanique. Par exemple, la nanocellulose peut être associée au polypyrrole pour obtenir un matériau conducteur [58]. Dans ce cas, le matériau est noir à cause du polypyrrole. La coloration jaune de la lignine n'est donc pas un problème mais le comportement des nanofibres vis-à-vis du polypyrrole risque de changer. Pour une autre application, comme des détecteurs d'humidité [59], remplacer la nanocellulose hydrophile par les nanofibres de PTM contenant de la lignine hydrophobe peut être intéressant économiquement pour des capteurs nécessitant une plus faible sensibilité.

Des recherches ont montré qu'il est possible d'obtenir des nanofibres de pâte thermomécanique uniquement par traitement mécanique [60]. Toutefois, l'utilisation de l'oxydation aTEMPO permet de produire des nanofibres avec un traitement mécanique moins exigeant [13]. Lorsque la réaction aTEMPO est effectuée dans ce but et que l'on souhaite produire des nanofibres de TMP se rapprochant de la nanocellulose de pâte Kraft, la quantité d'hypochlorite de sodium nécessaire pour la réaction est très importante de manière à solubiliser au maximum la lignine et les hémicelluloses et permettre l'incorporation du plus grand nombre de groupements carboxyliques sur les chaînes de cellulose [13]. Cependant, cela fait perdre le principal avantage de la PTM à savoir son fort rendement. Il serait donc intéressant d'étudier les paramètres de l'oxydation aTEMPO pour produire une pâte à haute teneur en groupements carboxyliques permettant d'obtenir des matériaux composés de nanofibres avec la plus faible perte de rendement possible.

### Chapitre 3 - Problématique et objectifs de recherche

Cette recherche s'inscrit dans un contexte économique difficile pour les industries papetières du Québec. Les recherches visent à trouver de nouvelles voies d'utilisation de la pâte thermomécanique produite par les industries de pâtes et papiers du Québec. Le papier principalement produit à partir de cette pâte est le papier journal dont la demande a grandement diminué au cours de la dernière décennie. Les recherches se sont alors portées sur les techniques de valorisation de la pâte thermomécanique du Québec qui possède un fort rendement de production.

L'oxydation avec le système aTEMPO/NaBr/NaClO fait partie des méthodes de valorisation de la pâte à papier. Cette réaction a été plus spécifiquement étudiée sur une pâte Kraft à contenu quasi exclusif de cellulose. Cependant, au Québec, la pâte produite est une pâte thermomécanique comportant de la lignine, des hémicelluloses et des matières extractibles en plus de la cellulose. Ces composés vont interférer au cours de l'oxydation, mais une modification de la pâte est toujours possible et permet à la fois d'améliorer les résistances mécaniques du papier et de produire des nanofibres.

Cette réaction d'oxydation aTEMPO étant relativement peu explorée sur la pâte thermomécanique, deux objectifs majeurs ont été fixés pour cette thèse. Le premier est d'approfondir les connaissances actuelles de l'oxydation aTEMPO sur la pâte thermomécanique. Le second est de développer un système à l'échelle semi-industrielle permettant d'oxyder la pâte thermomécanique efficacement et pouvant être installé dans la chaîne de production de la PTM.

Dans le cadre du premier objectif, il sera nécessaire de déterminer les effets de chaque facteur mis en jeu au cours de la réaction à savoir les quantités de réactifs, le temps de réaction, le temps d'ajout de l'hypochlorite de sodium ou encore la température. Il sera notamment intéressant de déterminer des paramètres d'oxydation permettant de maintenir le principal avantage de la pâte thermomécanique, à savoir son fort rendement. Ensuite, ce sont les effets de l'oxydation sur les constituants de la pâte thermomécanique qui seront observés. Il faudra alors trouver une méthode d'analyse de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des matières extractibles après oxydation. Des extractions

successives devront être effectuées pour tenter de déterminer les effets de l'oxydation aTEMPO sur chacun de ces composés. De plus, les applications de la PTM aTEMPO oxydée doivent être analysées plus en détail pour la production de papiers renforcés ou de matériaux composés de nanofibres afin de déterminer le réel potentiel de l'oxydation aTEMPO sur la PTM.

Les résultats déjà connus de l'oxydation aTEMPO sur la PTM montrent que ce traitement à un fort potentiel ce qui conduit au deuxième objectif du doctorat. La mise à l'échelle semi-industrielle de l'oxydation aTEMPO devra s'adapter au procédé de mise en pâte thermomécanique. Pour cela, plusieurs options vont être testées afin de déterminer la position favorable de l'oxydation aTEMPO dans le cycle de production de la PTM afin de produire une pâte oxydée en grande quantité avec les meilleures propriétés. Il faudra également prendre en considération l'impact environnemental et économique d'un tel traitement et trouver des techniques pour limiter la quantité de produits chimiques nécessaire, diminuant ainsi les potentielles conséquences sur l'environnement tout en réduisant le coût de production.

## **Chapitre 4 - Article scientifique I : Optimisation des oxydations au 4-acetamido-TEMPO sur la pâte thermomécanique**

### **4.1 Avant-propos**

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « TEMPO Mediated Oxidation Optimization on Thermomechanical Pulp for Paper Reinforcement and Nanomaterial Film Production ». Cet article sert de base pour l'ensemble de la thèse puisqu'il traite de l'optimisation de l'oxydation aTEMPO. Cet article a été présenté lors de la conférence PACWEST à Montréal (Février 2018) et a été publié dans BioRessources (2018) :

Myja, D., Loranger, E., Lanouette, R., "TEMPO mediated oxidation optimization on thermomechanical pulp for paper reinforcement and nanomaterial film production," PACWEST, Montréal, Québec, Canada, February 5-8, 2018.

Myja, D., Loranger, E., Lanouette, R., "TEMPO mediated oxidation optimization on thermomechanical pulp for paper reinforcement and nanomaterial film production," BioResources 2018, 13(2), 4075 - 7092.

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

David Myja, M.Sc.A.

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR  
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [david.myja@uqtr.ca](mailto:david.myja@uqtr.ca)

Éric Loranger, Ph.D., co-directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [eric.lorangerl@uqtr.ca](mailto:eric.lorangerl@uqtr.ca)

Robert Lanouette, Ph.D., directeur de thèse

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [robert.lanouette@uqtr.ca](mailto:robert.lanouette@uqtr.ca)

Contribution des auteurs : M. Myja est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences et a rédigé l'article. M. Loranger, co-directeur de la thèse, et M. Lanouette, directeur de la thèse, ont également participé à la rédaction de l'article.

## 4.2 Résumé

Le système d'oxydation au 4-acétamido-TEMPO est bien connu sur la cellulose, mais des recherches supplémentaires sur des sources de cellulose plus complexes, telles que la pâte thermomécanique composée également d'hémicelluloses et de lignine, sont nécessaires. La réaction aTEMPO sur les pâtes à papier permet d'améliorer la résistance du papier et la production de nanofibres. Cependant, les effets des conditions d'oxydation ne sont pas suffisamment connus pour développer l'oxydation aTEMPO à plus grande échelle. Cet article a donc pour objectif de mieux connaître les effets de plusieurs paramètres de l'oxydation aTEMPO sur la PTM. De plus, il faut déterminer les conditions de réaction optimales pour les applications ciblées comme le renfort papetier ou la production de film de nanofibres. C'est à l'aide de deux plans d'expérience réalisés lors d'oxydations à l'échelle du laboratoire que plusieurs paramètres de réaction ont pu être étudiés. Le premier plan d'expérience, un plan central composite de précision uniforme, permet d'étudier les quantités de produits chimiques, la température et la durée de réaction pour le renfort papetier. Les quantités de aTEMPO, de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium allaient respectivement de 0,03 à 0,07 mmol/g de pâte sèche, de 0,20 à 0,40 mmol/g et de 2,00 à 4,00 mmol/g. La température variait de 30 à 70°C et le temps de réaction de 60 à 120 minutes. Dans cette partie, les normes TAPPI ont été suivies pour la fabrication des feuilles et pour la mesure des indices de rupture, de déchirure et de la blancheur. Pour la production de film de nanofibres, un autre plan central composite de précision uniforme a été effectué afin d'étudier les quantités de produits chimiques, le

temps d'injection de l'hypochlorite de sodium et le temps de dispersion des nanofibres. La quantité de aTEMPO variait de 0,027 à 0,573 mmol/g. Afin d'éviter d'avoir des quantités de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium en trop large excès, celles-ci étaient déterminées en ratio de quantité molaire de aTEMPO. Ainsi, les ratios de NaBr et de NaOCl étaient respectivement de 1,4 à 8,6 et 26 à 44. Le temps d'injection de l'hypochlorite de sodium a été étudié sur des temps allant de 2,7 à 57,3 minutes et le temps de dispersion de 1,8 à 38,2 minutes. La dispersion faite dans un mélangeur domestique à 0,5% de consistance est suivie du séchage de la suspension dans des coupelles en aluminium dans une enceinte à air forcée. La quantité de lumière transmise à travers les films est alors mesurée avant de couper les films pour déterminer le module de Young, la contrainte maximale au point de rupture et la ductilité des films à l'aide d'un appareil INSTRON. Au cours des expériences, il a été possible d'observer un effet de blanchiment ou une délignification de la pâte. L'augmentation de la quantité de 4-acétamido-TEMPO a favorisé l'oxydation de la pâte. En revanche, un large excès de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium favorisait le blanchiment et la délignification de la pâte. Une température élevée favorise l'oxydation mais également la délignification. Pour le renfort papetier, les quantités de produits chimiques ont été optimisées en fonction des besoins finaux de l'utilisateur. Pour la production de nanomatériaux, l'oxydation et la délignification étaient nécessaires. La réaction devait générer une délignification significative et augmenter la teneur en groupements carboxyliques de la pâte de plus de 1500 mmol/kg pour pouvoir produire un matériau à base de nanofibres. Les résultats ont montré de nouvelles pistes sur les différents temps nécessaires à une future mise à l'échelle semi-industrielle.

### 4.3 Abstract

The 4-acetamido-TEMPO mediated oxidation system is well known on pure cellulose, but further investigation on more complex cellulose sources, such as thermomechanical pulp that is also composed of hemicelluloses and lignin, is needed. The reaction on wood pulp allows improvement in paper strength and nanofibril material production. However, the effects of the reaction parameters are not known enough to scale up the oxidation. With the help of two experimental designs, the chemical amounts, reaction temperature and

time, sodium hypochlorite injection time, and nanofibril dispersion time were all studied. During the experiments, it was possible to observe pulp bleaching or delignification. Increasing the 4-acetamido-TEMPO amount promoted the pulp oxidation. In contrast, a large excess of sodium bromide and sodium hypochlorite was advantageous for pulp bleaching and delignification. High temperature favored the oxidation but delignification was induced by the oxidation. For the paper reinforcement, chemical amounts were optimized according to the end user needs. For nanomaterial production, both oxidation and delignification were needed. The reaction had to generate a significant delignification and increase pulp carboxyl content higher than 1500 mmol/kg to be able to produce nanofibril material. The results showed new leads on the various times required for future industrial implementation.

#### 4.4 Introduction

2,2,6,6-Tetramethylpyperidine-1-oxyl (TEMPO) or 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpyperidine-1-oxyl (aTEMPO) mediated oxidation has been long studied on polysaccharides (de Nooy *et al.* 1995; Bragd *et al.* 2001). The TEMPO or aTEMPO, sodium bromide (NaBr), and sodium hypochlorite (NaOCl) oxidation systems have about the same oxidative effect and are well known for oxidizing primary alcohols into aldehydes and ultimately to carboxyl groups (Okita *et al.* 2010; Isogai *et al.* 2011), thus introducing carboxylic groups on cellulose fibers. This oxidation is easily controllable to achieve low carboxyl content and best used as paper reinforcement (Ma *et al.* 2009, 2011), or a high carboxyl content, suitable for nanocellulose production (Saito *et al.* 2007; Fujisawa *et al.* 2011; Fukuzumi *et al.* 2013). Saito and Isogai (2004) started by studying the influence of reaction time and sodium hypochlorite amount on carboxyl content and cellulose polymerization degree. Saito *et al.* (2006) proposed a reaction scheme of the TEMPO-mediated oxidation on cellulose, and Iwamoto *et al.* (2010) even studied other TEMPO derivatives for the cellulose oxidation. However, most such studies have been mainly focused on native cellulose. Only a few researchers have investigated the TEMPO-mediated oxidation effect on other cellulose sources such as thermomechanical pulp (TMP).

In addition to cellulose, TMP also contains various amounts of hemicelluloses and lignin. Okita *et al.* (2009) analyzed the composition of the softwood TMP before and after the TEMPO-mediated oxidation. Their results showed that pulp weight decrease is directly related to the dissolution of hemicelluloses and lignin in the reaction medium (water). Sodium hypochlorite is a well-known TMP bleaching agent that removes surface lignin. However, their results have shown a higher pulp weight decrease with the TEMPO oxidation than with a simple sodium hypochlorite bleaching. This observation was confirmed by Ma *et al.* (2012), who focused on the aTEMPO oxidation effect on lignin. The aTEMPO oxidation on TMP was found to be effective for paper reinforcement by increasing the tensile strength (Ma *et al.* 2011; Myja *et al.* 2016). Yet, the oxidation also brings about a decrease in the fiber intrinsic strength (Ma *et al.* 2009; Ma and Zhai 2013), which means that an optimization is needed to obtain the strongest paper possible. TEMPO-oxidized nanofibril production has also been investigated on mechanical pulp (Kuramae *et al.* 2014) and were a bit longer than cellulose nanofibrils.

In this paper, the authors have continued this effort to further understand the reaction on TMP with many aTEMPO oxidation conditions. First, an optimization for low oxidation conditions was made to increase conventional paper strength. A second optimization for high oxidation conditions was realized to observe nanofibril film properties. Both optimizations were undertaken as preliminary work in anticipation of a future scale-up, from laboratory to pilot plant scale, of TMP aTEMPO oxidation.

## **4.5 Experimental**

### **4.5.1 Materials**

The aTEMPO-mediated oxidation was made on a secondary unbleached softwood thermomechanical pulp. The pulp was from Kruger S.E.C. (Trois-Rivières, Canada) and was refined to a Canadian Standard Freeness (CSF) of approximately 150 mL in the authors' research center pilot refining unit (Valmet CD300 refining system; Valmet, Espoo, Finland). The chemical, which were used as received, included sodium hypochlorite from Sigma-Aldrich (Oakville, Canada), aTEMPO for the reaction from Chemos (Regenstauf, Germany), sodium bromide from Thermo Fisher Scientific



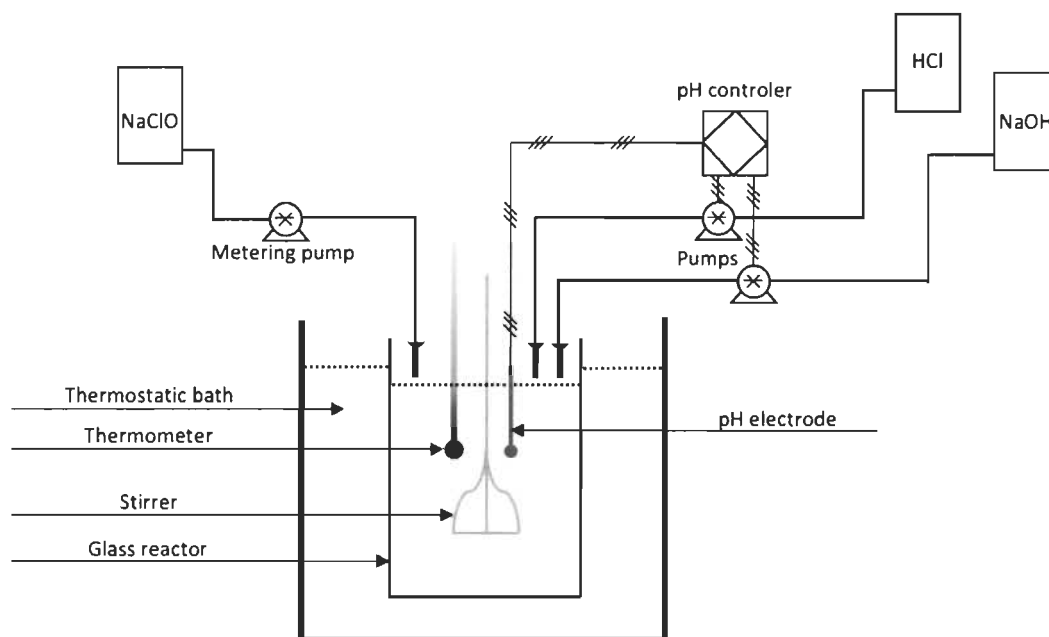
Chemicals Inc. (Ward Hill, USA), and hydrogen peroxide from Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. (Fair Lawn, USA).

## **4.5.2 Methods**

### **4.5.2.1 TEMPO-mediated oxidation**

As shown in Figure 4.1, aTEMPO reactions were carried out in a 5 L glass reactor disposed in a thermostated bath. A conventional stirrer was used during the reaction at 260 rpm. A pH controlling system was also used with sodium hydroxide and hydrochloric acid buffer solutions at 0,1 M to maintain the pH at 10 at all times. Finally, a metering pump was used for sodium hypochlorite addition to the reactor.

For every oxidation, 30 g of dry pulp was used. The pulp was first disintegrated in deionized water at a consistency of 1,5%. At the same time, the needed mass of aTEMPO and sodium bromide were dissolved in a small amount of deionized water before their addition. Pulp and chemicals were then introduced into the reactor, and deionized water was added to get the consistency of 1% in a 3 L final volume. The temperature and pH of the pulp were then adjusted. As sodium hypochlorite was mandatory for the aTEMPO system, the reaction time only started when the first drop was added. To stop the reaction after the required time, 100 mL of hydrogen peroxide of 3% concentration was poured into the reactor to neutralize the sodium hypochlorite excess. The oxidized pulp was then filtered, and all the recovered pulp was weighed. A small amount of the pulp was used to determine the pulp dryness to calculate the oxidation yield. Finally, the pulp was stored at 6 °C until further use.



**Figure 4.1 aTEMPO mediated oxidation experimental setup**

#### **4.5.2.2 Handsheet preparation and testing**

Pulp obtained after low oxidation was used to make handsheets according to the TAPPI T205 sp-02 (2006) standard. The ISO brightness was measured according to the TAPPI T571 om-03 (2006) standard, and the tensile and tear tests were made according to the TAPPI T220 sp-01 (2001) standard.

#### **4.5.2.3 Carboxylic groups measurement**

The carboxylic groups in the pulp after the oxidation were measured by conductimetric titration following Beatson's (1992) method. The pulp was first protonated twice with hydrochloric acid at 0,1 M during 40 minutes. After filtration and pulp washing with 1 L of deionized water, the pulp was added to 450 mL of salted water ( $10^{-3}$  M) prepared with sodium chloride. Then 10 mL of hydrochloric acid at 0,1 M was added before the titration with sodium hydroxide (0,1 M). The pulp carboxylic groups content could then be determined according to the titration curve.

#### **4.5.2.4 Nanomaterial film preparation and testing**

Pulp obtained after the high oxidation was used to make nanomaterial film. A mass of oxidized pulp corresponding to 1,5 g of dry pulp was dispersed in deionized water at 0,5% consistency with a household blender. Each film was made from 50 mL of the dispersion poured into a 10-cm diameter aluminum dish. The dishes were then placed in a forced air enclosure for 48 h at room temperature. After this time, films can be recovered from the dishes without any apparent defects.

Films were then cut in 1,5-cm-wide strips for tensile testing with an Instron 4201 (Instron, Norwood, USA) device at 10 mm/min. Those tests allowed the authors to measure the films' Young's modulus, tensile stress, and tensile strain at the breaking point. However, only the Young's modulus and the tensile strain results will be analyzed because of the strong correlation between Young's modulus and tensile stress. The light transmission through each film was measured with a Tint Meter Inspector (TM200; Laser Labs Inc., Scituate, USA) that measured the light transmitted from a source to a receiver. This apparatus is normally used by police to evaluate tinted windows on cars.

#### **4.5.2.5 Experimental design software and conditions**

Both experimental designs were made and analyzed with JMP Pro 13 software (SAS Institute Inc., Cary, USA). For each optimization, 5 factors were studied to observe potential interactions with a manageable number of tests. Both optimizations were made with a response surface design and, more precisely, a central composite design with uniform precision.

For the first optimization, chemical amounts (per g of dry pulp), reaction temperature, and reaction time were studied. For the second optimization, the chemical amounts were still studied for a high amount of sodium hypochlorite and low amount of aTEMPO and sodium bromide. The sodium bromide and sodium hypochlorite amounts were calculated with a ratio of aTEMPO. The second design allowed those ratios to be optimized. In addition, the sodium hypochlorite injection time and the dispersion time for nanomaterial film production were both studied. Such experimental testing will enable the authors to

reduce secondary phenomenon at high sodium hypochlorite content, namely pulp bleaching, on TMP. The conditions and factor levels for both designs are given in Table 4.1.

**Table 4.1      Oxidation Optimization Conditions and Factor Levels**

<b>First Optimization: Low Oxidation</b>					
Fixed conditions: pH = 10; NaOCl injection time = 30 min					
	-1,608	-1	0	+1	+1,608
aTEMPO (mmol/g)	0,031	0,038	0,050	0,062	0,069
NaBr (mmol/g)	0,200	0,238	0,300	0,362	0,400
NaOCl (mmol/g)	2,000	2,378	3,000	3,622	4,000
Temperature (°C)	30,1	37,6	50,0	62,4	69,9
Reaction time (min)	60,0	71,3	90,0	108,7	120,0
<b>Second Optimization: High Oxidation</b>					
Fixed conditions: pH = 10; temperature = 25 °C; total reaction time = 60 min					
	-1,820	-1	0	+1	+1,820
aTEMPO (mmol/g)	0,027	0,150	0,300	0,450	0,573
NaBr ratio ( $\times n_{aT}$ )	1,4	3,0	5,0	7,0	8,6
NaOCl ratio ( $\times n_{aT}$ )	25,9	30,0	35,0	40,0	44,1
NaOCl injection time (min)	2,7	15,0	30,0	45,0	57,3
Dispersion time (min)	1,8	10,0	20,0	30,0	38,2

## 4.6 Results and discussion

### 4.6.1 Low Oxidation: Paper Reinforcement

Table 4.2 shows all of the conditions tested for the low oxidation optimization with the yield, handsheet tensile index, tear index, and ISO brightness obtained. The minimum and maximum of each response were also reported at the bottom of the table. The difference between each minimum and maximum was wide enough to consider that the modifications of aTEMPO oxidation conditions had a significant effect on final results.

**Table 4.2 Tests and Results for the Low Oxidation Optimization**

Trial	aTEMPO (mmol/g)	NaBr (mmol/g)	NaOCl (mmol/g)	Temp. (°C)	Time (min)	Yield (%)	Tensile Index (N•m/g)	Tear Index (mN•m <sup>2</sup> /g)	ISO Bright. (%)
18	0,031	0,300	3,000	50,0	90,0	95	41,3	9,1	57,2
12	0,038	0,238	2,378	37,6	71,3	94	37,3	9,2	54,9
3	0,038	0,238	2,378	62,4	108,7	97	39,7	8,7	51,6
27	0,038	0,238	3,622	37,6	108,7	98	40,7	8,4	60,4
9	0,038	0,238	3,622	62,4	71,3	93	47,8	8,1	59,3
22	0,038	0,362	2,378	37,6	108,7	98	37,2	9,1	50,8
2	0,038	0,362	2,378	62,4	71,3	95	38,7	9,0	49,6
10	0,038	0,362	3,622	37,6	71,3	87	39,2	8,2	56,7
11	0,038	0,362	3,622	62,4	108,7	94	41,1	7,3	50,2
29	0,050	0,200	3,000	50,0	90,0	93	39,3	8,9	61,1
17	0,050	0,300	2,000	50,0	90,0	96	37,1	8,5	49,3
20	0,050	0,300	3,000	30,1	90,0	99	45,4	9,7	55,0
23	0,050	0,300	3,000	50,0	60,0	94	38,3	8,6	58,0
14	0,050	0,300	3,000	50,0	90,0	98	39,2	8,5	52,2
16	0,050	0,300	3,000	50,0	90,0	96	38,0	8,5	55,4
25	0,050	0,300	3,000	50,0	90,0	94	37,1	8,4	55,9
26	0,050	0,300	3,000	50,0	90,0	98	38,0	8,0	53,6
28	0,050	0,300	3,000	50,0	90,0	96	38,5	8,5	55,1
30	0,050	0,300	3,000	50,0	90,0	98	37,6	8,2	53,4
21	0,050	0,300	3,000	50,0	120,0	94	39,1	7,6	54,4
19	0,050	0,300	3,000	69,9	90,0	95	43,1	8,2	45,5
31	0,050	0,300	4,000	50,0	90,0	96	41,4	7,0	61,1
32	0,050	0,400	3,000	50,0	90,0	92	38,5	8,3	50,4
8	0,062	0,238	2,378	37,6	108,7	94	37,7	9,2	56,7
4	0,062	0,238	2,378	62,4	71,3	94	39,3	9,6	53,7
15	0,062	0,238	3,622	37,6	71,3	100	38,3	8,3	59,2
5	0,062	0,238	3,622	62,4	108,7	90	46,9	8,5	53,7
1	0,062	0,362	2,378	37,6	71,3	100	38,6	9,1	49,0
6	0,062	0,362	2,378	62,4	108,7	92	41,7	8,6	39,7
24	0,062	0,362	3,622	37,6	108,7	97	37,1	8,3	57,1
7	0,062	0,362	3,622	62,4	71,3	92	40,6	7,3	52,4
13	0,069	0,300	3,000	50,0	90,0	96	37,2	7,9	54,3
Min	0,031	0,200	2,000	30,1	60,0	87	37,1	7,0	39,7
Max	0,068	0,400	4,000	69,9	120,0	100	47,8	9,7	61,1

To analyze all of those results, models were calculated by the step-by-step method with a p-value of 0,05. The estimated coefficient and a summary of some statistics are reported in Table 4.3 for each response model.

**Table 4.3 Estimated Coefficient and Adjustment Information for a Model with a Significant Probability at 95% for the Low Oxidation Optimization**

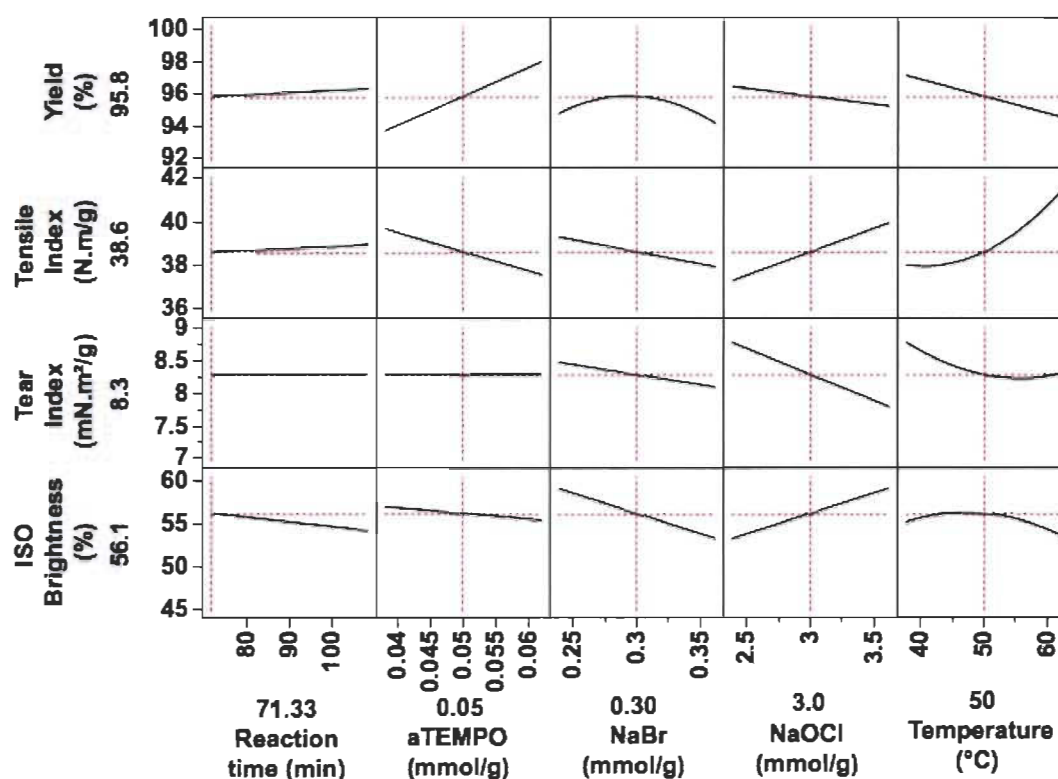
Term	Initial Tensile Index (N•m/g)	Yield (%)	Tensile Index (N•m/g)	Tear Index (mN•m <sup>2</sup> /g)	ISO Brightness (%)
Constant	38,4	96,1	38,8	8,3	55,2
aTEMPO	-	0,2*	-0,4*	-	-0,8
NaBr	-0,7*	-0,3*	-0,7	-0,2	-2,9
NaOCl	1,3	-0,6*	1,3	-0,5	2,9
Temperature	1,2	-1,3	1,7	-0,2	-2,4
Reaction time	-	0,2*	0,2*	-	-1,0
aTEMPO × NaOCl	-	-	-0,6	-	-
aTEMPO × Temperature	-	-1,6	-	-	-0,7
aTEMPO × Reaction time	-	-1,9	0,7	-	-
NaBr × NaOCl	-1,1	-1,1	-1,1	-	0,7
NaBr × Temperature	-	-	-0,6	-	-
NaOCl × Temperature	-	-	0,8	-	-
Temperature × Reaction time	-	-	-	-	-1,6
NaBr <sup>2</sup>	-	-1,4	-	-	-
Temperature <sup>2</sup>	1,9	-	1,1	0,3	- 1,8
R <sup>2</sup>	0,67	0,76	0,90	0,68	0,94
Adjusted R <sup>2</sup>	0,60	0,67	0,84	0,63	0,92
SS <sub>model</sub>	158,35	194,31	183,8	8,29	612,65
SS <sub>pure error</sub>	24,90	13,33	2,6	2,18	10,11
SS <sub>lack of fit</sub>	54,39°	46,57	17,9	1,79	26,46
* Not significant at 95%, but term included in interactions					
° Significant lack of fit					

An initial model was calculated for the tensile index with all the experiments, but an important lack of fit was observed for this model. The authors' investigation has identified the tensile index value obtained from trial number 20 as responsible for this lack of fit. That test condition had an extreme level of temperature that was not repeated elsewhere in the experimental design. To achieve a valid model, other calculations were made only

for the tensile index by excluding trial 20. The estimated coefficients of both tensile index models were nearly the same, but the statistics of the second model were far better. The corrected tensile index model was used for the results analysis reported here.

According to the calculated models, temperature was an important condition in aTEMPO oxidation for paper reinforcement. It had a significant effect on each studied response, a significant interaction with all other conditions for at least one response, and a quadratic effect on all paper properties. As explained previously, the aTEMPO oxidation on TMP is in competition with pulp bleaching, and both phenomena are influenced by the temperature (Sain *et al.* 1997; Sun *et al.* 2005). For the same reason, the sodium hypochlorite amount had significant effects and interactions on all responses, but more so on paper properties. The aTEMPO and sodium bromide amounts have naturally significant effects on the responses because they are directly linked to the aTEMPO oxidation kinetic (Sain *et al.* 1997). Finally, the reaction time did not have an important impact on responses in comparison to the other conditions. Ma *et al.* (2012) showed that increasing the reaction time should increase the fiber delignification. However, the time variation in the experimental design did not allow the authors to observe such a delignification effect. This was mainly related to the long time period used.

To optimize the TEMPO oxidation conditions, the condition effects on each response are represented in Figure 4.2. The reaction time had a rather small impact on paper properties, so it will be kept to the lower value studied. This decision was made with industrial implementation in mind, where a low reaction time can be more beneficial. At this point, other conditions cannot be fixed because of their important impact and interactions between them. However, a few observations can be made with respect to Figure 4.2. Increasing the aTEMPO amount at fixed sodium bromide and sodium hypochlorite increased the oxidation yield, but it also reduced the tensile index and ISO brightness, which was expected because a high aTEMPO content helped the sodium hypochlorite be used more for the aTEMPO oxidation rather than for fiber delignification. The same observation was made for sodium bromide, but a large excess led to an excess of sodium hypobromite.



**Figure 4.2 Representation of condition effects on each response for the low oxidation optimization**

Usually, the sodium hypobromite activates the aTEMPO to oxidize the fibers selectively (Saito *et al.* 2006), but sodium hypobromite is an oxidant and could oxidize fibers directly, as observed from the decreasing yield at high sodium bromide amounts. As mentioned previously, an excess of sodium hypochlorite induced a higher bleaching effect, which promoted pulp delignification. Delignification has consequences, such as a drop in reaction yield, an increase in tensile strength from better fiber-to-fiber bonds, and a decrease in the fibers' intrinsic strength, which induce overall tear strength decrease.

Finally, the temperature presents an optimum value at approximately 47 °C for ISO brightness. This temperature is in the lower range of known values for pulp bleaching (Sain *et al.* 1997). However, the temperature had many interactions with other conditions, so it was the last condition optimized.

An important observation for the optimization was the interaction between sodium bromide and sodium hypochlorite. However, any optimum value could be fixed for the



aTEMPO amount, which is why the interaction was studied for different aTEMPO amounts.

Figures 4.3, 4.4, and 4.5 present isoresponse profiles of tensile and tear index, yield, and ISO brightness according to sodium bromide and sodium hypochlorite at various aTEMPO quantities. As expected, the tensile strength and ISO brightness increased with a high sodium hypochlorite and a low sodium bromide content, because the sodium hypochlorite bleaching was responsible for this effect. In contrast, increasing the sodium bromide and decreasing sodium hypochlorite favored the oxidation over bleaching. This condition induced a yield increase, but it induced a drop in tensile and brightness as well. The tear index was negatively affected by both bleaching and oxidation because of the decrease in the fibers' intrinsic strength.

The highest tear strength was obtained at low chemical amounts. Moreover, the tear strength decrease was smaller due to increased sodium bromide rather than sodium hypochlorite. This meant that bleaching was more harmful to fiber intrinsic strength than aTEMPO oxidation. In the same way, increasing the aTEMPO amount resulted in a decrease of tensile index and brightness in favor of a yield with no impact on tear strength. However, for all aTEMPO levels, the same point could be chosen as an optimum of tensile and tear index with a good brightness value and without a huge decrease in yield. The chosen point was at 0,24 mmol/g of sodium bromide and 2,95 mmol/g for sodium hypochlorite. Depending on what is preferable for the end user, it was possible to adapt the aTEMPO amount to increase either the tensile strength and brightness or treatment yield.

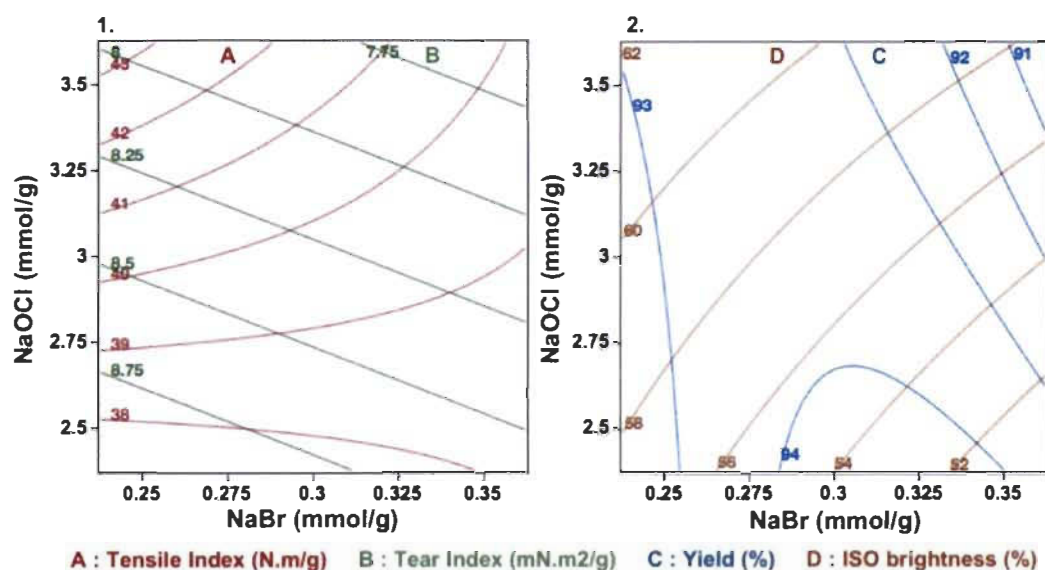


Figure 4.3 Isoresponse profiles of (1) tensile and tear index and (2) yield and ISO brightness, with respect to sodium bromide and sodium hypochlorite at 0,038 mmol/g of aTEMPO

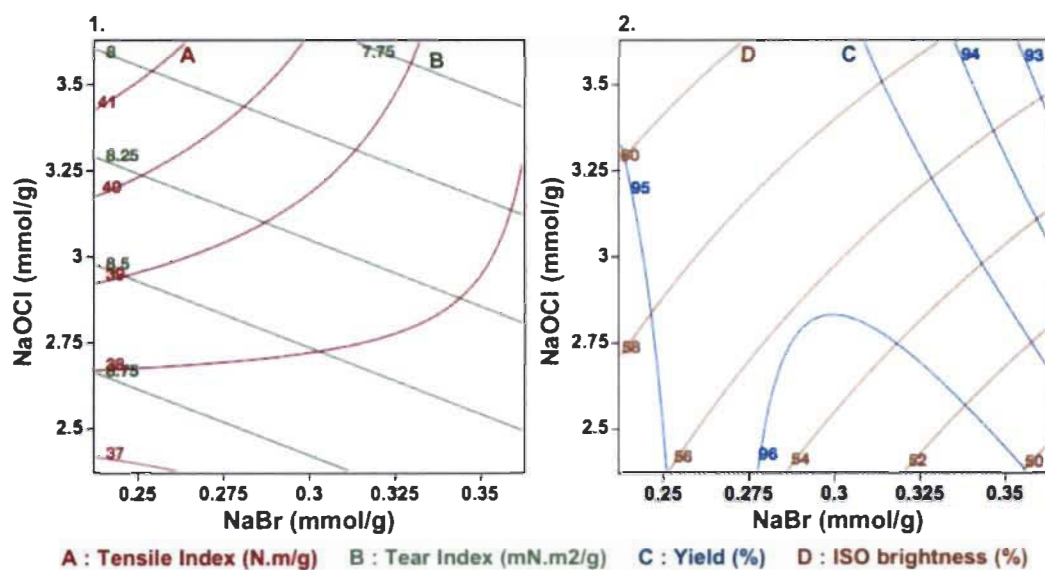
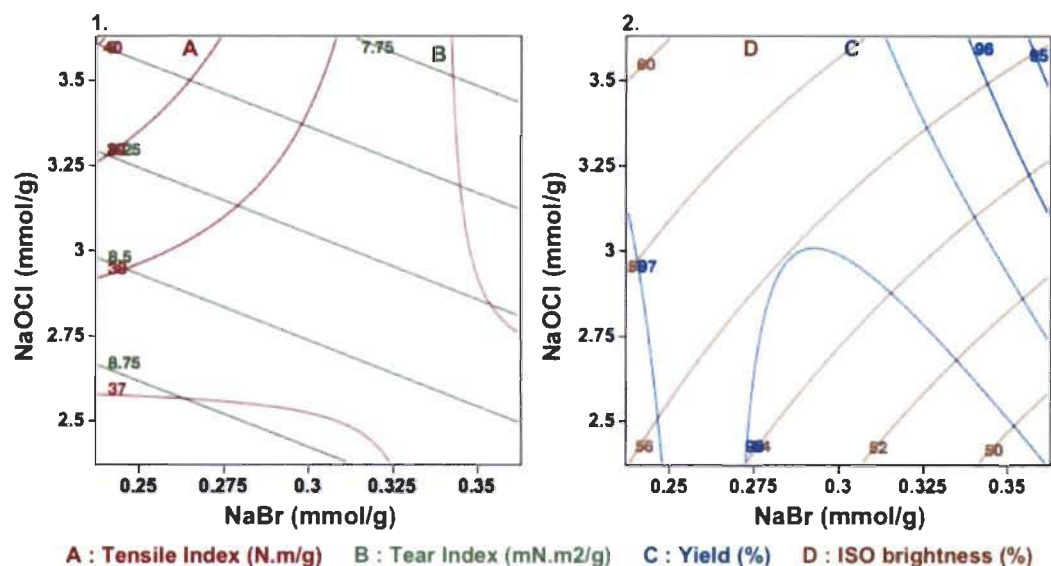


Figure 4.4 Isoresponse profiles of (1) tensile and tear index and (2) yield and ISO brightness, with respect to sodium bromide and sodium hypochlorite at 0,050 mmol/g of aTEMPO



**Figure 4.5** Isoresponse profiles of (1) tensile and tear index and (2) yield and ISO brightness, with respect to sodium bromide and sodium hypochlorite at 0,062 mmol/g of aTEMPO

Finally, the last condition analyzed and optimized was the reaction temperature. In Figure 4.6, the temperature effect is presented for three aTEMPO amounts at 0,24 mmol/g and 2,95 mmol/g of sodium bromide and sodium hypochlorite, respectively. It was possible to observe that, except for the yield, the temperature had the same effect on paper properties no matter what was the aTEMPO quantity. The only changes that occurred with aTEMPO level were the tensile index and ISO brightness value, but always with a peak value between 45 °C and 55 °C. The temperature effect on yield appeared to be controlled by competing mechanisms. When the aTEMPO oxidation was favored by the chemicals, increasing temperature increased the oxidation rate. In that way, when the temperature increased the oxidation was more effective and led to a drop of yield from fiber delignification and a tensile strength increase. However, at high temperature the tensile index increased, but at the same time the brightness decreased. The tensile strength improvement was brought about by the aTEMPO oxidation, but not by the pulp bleaching. At low aTEMPO quantity, the same observation can be made. However, because of the excess sodium hypochlorite, there was a higher bleaching effect, which made observations on yield harder to observe.

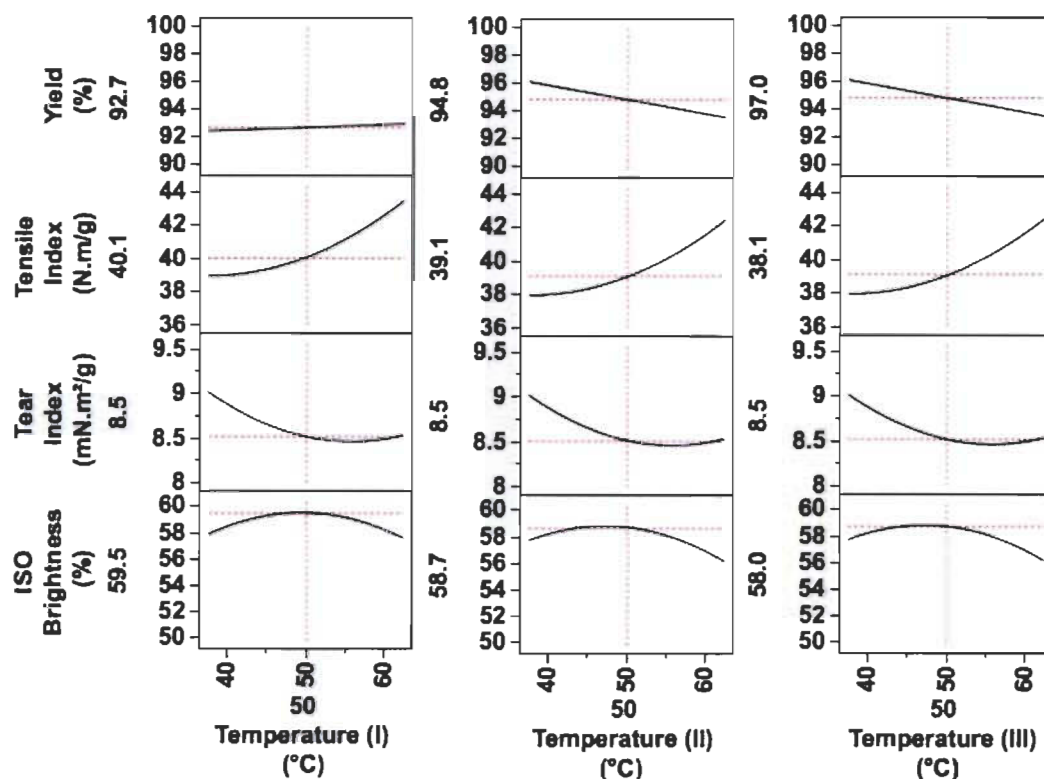


Figure 4.6 Temperature effect on each response at 0,24 mmol/g of NaBr, 2,95 mmol/g of NaOCl, and different aTEMPO amounts (I: 0,038 mmol/g; II: 0,050 mmol/g; and III: 0,062 mmol/g)

To summarize the discussion related to the optimization in the case of low oxidation, the reaction time had only a slight effect on reaction yield or paper properties. In contrast, chemicals and temperature had an important impact on all responses and were linked together because of the competition between aTEMPO oxidation and pulp bleaching (delignification). Depending on the final application desired and the response to improve, the aTEMPO conditions can be completely different from one application to another.

#### 4.6.2 High Oxidation: Nanomaterial Film Production

The second application to optimize was the nanomaterial film production. Table 4.4 contains all tests made with their conditions and results.

**Table 4.4 Tests and Results of the High Oxidation Optimization**

Trial	aTEMPO (mmol/g)	NaBr ( $\times n_{aT}$ )	NaOCl ( $\times n_{aT}$ )	NaOCl Inj. Time (min)	Dis. Time (min)	Yield (%)	Carboxyl Content (mmol/kg)	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strain at Breaking Point (%)	Light Trans. (%)
25	0,027	5,0	35,0	30,0	20,0	100	193	477	3,09	14
32	0,150	3,0	30,0	15,0	10,0	100	433	391	2,80	16
3	0,150	3,0	30,0	45,0	30,0	99	387	528	3,61	14
2	0,150	3,0	40,0	15,0	30,0	100	495	615	3,07	16
28	0,150	3,0	40,0	45,0	10,0	92	496	329	2,15	15
10	0,150	7,0	30,0	15,0	30,0	100	588	810	3,16	17
12	0,150	7,0	30,0	45,0	10,0	97	643	517	2,77	15
17	0,150	7,0	40,0	15,0	10,0	97	822	799	2,44	9
22	0,150	7,0	40,0	45,0	30,0	96	756	766	2,62	16
1	0,300	1,4	35,0	30,0	20,0	100	773	411	2,99	15
6	0,300	5,0	25,9	30,0	20,0	100	1164	929	2,73	22
4	0,300	5,0	35,0	2,7	20,0	100	1347	1123	2,85	28
29	0,300	5,0	35,0	30,0	1,8	98	1419	508	1,14	23
5	0,300	5,0	35,0	30,0	20,0	100	1211	1423	1,83	11
16	0,300	5,0	35,0	30,0	20,0	94	1436	1935	2,38	14
18	0,300	5,0	35,0	30,0	20,0	90	1379	1151	2,19	13
19	0,300	5,0	35,0	30,0	20,0	89	1377	2950	1,94	17
27	0,300	5,0	35,0	30,0	20,0	100	1302	2019	2,03	24
31	0,300	5,0	35,0	30,0	20,0	100	1279	1342	1,84	12
8	0,300	5,0	35,0	30,0	38,2	97	1361	1462	2,06	30
13	0,300	5,0	35,0	57,3	20,0	100	1818	1983	2,11	21
20	0,300	5,0	44,1	30,0	20,0	92	1533	1590	2,20	20
14	0,300	8,6	35,0	30,0	20,0	92	1678	1160	2,83	75
30	0,450	3,0	30,0	15,0	30,0	92	523	1528	2,23	17
9	0,450	3,0	30,0	45,0	10,0	97	1524	1349	2,34	32
23	0,450	3,0	40,0	15,0	10,0	88	1528	1774	3,03	74
26	0,450	3,0	40,0	45,0	30,0	92	1778	1558	2,23	78
7	0,450	7,0	30,0	15,0	10,0	90	1300	671	2,48	79
21	0,450	7,0	30,0	45,0	30,0	83	1990	2278	1,72	83
15	0,450	7,0	40,0	15,0	30,0	73	1520	2715	1,99	80
11	0,450	7,0	40,0	45,0	10,0	63	1614	1479	2,63	80
24	0,573	5,0	35,0	30,0	20,0	70	2233	1624	2,06	83
Min	0,027	1,4	25,9	2,7	1,8	63	193	329	1,14	9
Max	0,573	8,6	44,1	57,3	38,2	100	2233	2950	3,61	83

As for the first experimental design, the minimum and maximum of each response were different enough to consider all effects to be significant. In addition, it is possible to observe that the maximum carboxyl content value was at 2233 mmol/kg, which is much

higher than was observed by Isogai *et al.* (2011), who reported a maximum value of 1700 mmol/kg. The difference between the work of Isogai *et al.* and the present study is the nature of the pulp. Isogai *et al.* used kraft pulp. Hence there was relatively pure cellulose with only few residual other components, whereas thermomechanical pulp was used in this work.

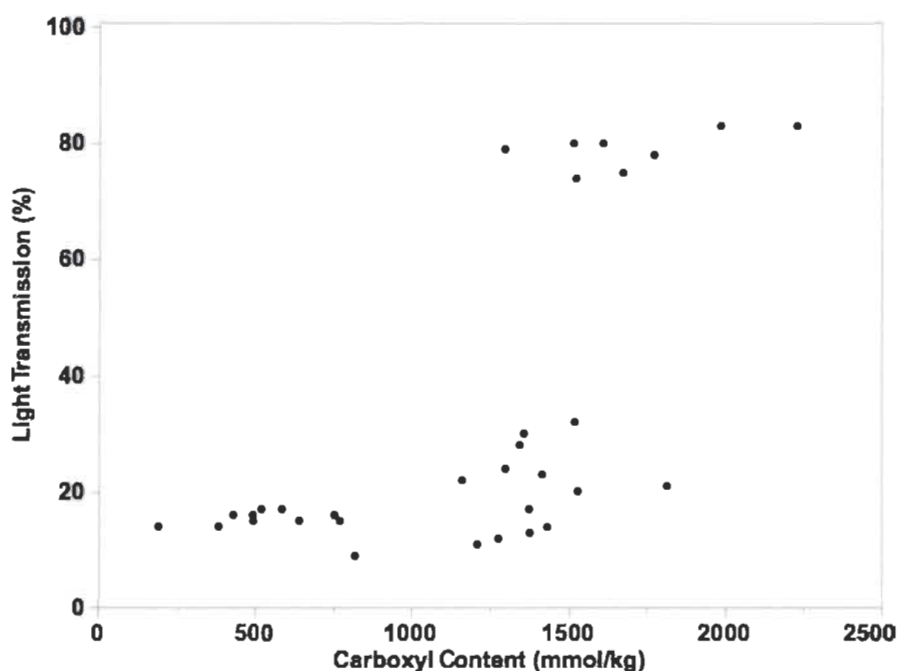
Models for each response, except for the light transmission (to be explained further in the analysis), were calculated according to the same method mentioned previously. Table 4.5 summarizes the estimated coefficient of each condition and the adjustment information of each model. First, it can be seen that the pulp carboxyl content, related to the oxidation progress, was related to the chemicals' quantity, but also related to the sodium hypochlorite injection time. Increasing the sodium hypochlorite injection time reduced its excess for the oxidation cycle and limited its consumption for pulp bleaching. The oxidation yield was also directly related to the chemicals. At high chemical amounts, the oxidation promoted delignification, which is why the sodium hypochlorite injection time had no significant effect. The delignification effect of pulp bleaching and aTEMPO oxidation was not different enough to observe a significant effect of the injection time. Finally, the mechanical properties of the obtained material were principally affected by chemicals, more specifically aTEMPO, and dispersion time. Both were involved in material structural arrangement. However, the Young's modulus model had an important level of random error, which explained the low  $R^2$  and the low number of significant terms. Still, the model could be used for analysis.

**Table 4.5** Estimated Coefficient and Adjustment Information for a Model with a Significant Probability at 95% for the High Oxidation Optimization

Term	Carboxyl Content (mmol/kg)	Yield (%)	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strain at Breaking Point (%)
Constant	1334	95,9	1542	2,04
aTEMPO	480	-7,0	472	-0,26
NaBr ratio	164	-3,3	147*	-0,09*
NaOCl ratio	101	-3,2	-	-0,08*
NaOCl injection time	125	-	-	-0,11
Dispersion time	-	-	231	0,07*
aTEMPO × NaBr ratio	-	-3,7	-	-
aTEMPO × NaOCl ratio	-	-2,2	-	0,20
aTEMPO × NaOCl injection time	131	-	-	-
aTEMPO × Dispersion time	-	-	-	-0,29
NaOCl ratio × NaOCl injection time	-89	-	-	-
aTEMPO <sup>2</sup>	-108	-3,9	-	0,16
NaBr ratio <sup>2</sup>	-104	-	-233	0,26
NaOCl ratio <sup>2</sup>	-	-	-	0,13
NaOCl injection time <sup>2</sup>	-	-	-	0,13
Dispersion time <sup>2</sup>	-	-	-172	-0,13
R <sup>2</sup>	0,87	0,83	0,59	0,88
Adjusted R <sup>2</sup>	0,83	0,78	0,51	0,81
SS <sub>model</sub>	7311202,7	2203,9	8582601	7,37
SS <sub>pure error</sub>	40352,0	300,1	3773652	0,23
SS <sub>lack of fit</sub>	1037596,8	162,2	2184737	0,73
* Not significant at 95% but term included in interactions				

For the light transmission, it was noticed that the results were separated into two groups: one group with a light transmission between 9% and 32%, and a second group with values between 74% and 83%. For all of the tests, the light transmission was determined on materials with a thickness of  $0,010 \pm 0,002$  cm. Differences in light transmission are therefore not explained by the difference in thickness but by the nature of the material obtained. Materials in the first part were more like a paper sheet, but in the second part,

the materials obtained were nanomaterial translucent films. Because of this discontinuity in the results, no models could be calculated for the light transmission. Nevertheless, interesting information was extracted from this response. A representation of the light transmission according to the carboxyl in pulp, in Figure 4.7, shows that the discontinuity in material properties occurred at approximately 1500 mmol/kg in carboxyl content. This clearly indicated that the oxidation must be done at high carboxyl content in order to obtain nanomaterial films by means of the current method used. Negative charge (carboxyl groups) at fiber surfaces induced a repulsion between the fibers and between microfibrils. This repulsion facilitated micrometric and nanometric fibril production for an easier and better dispersion, thus resulting in an increase in light transmission.



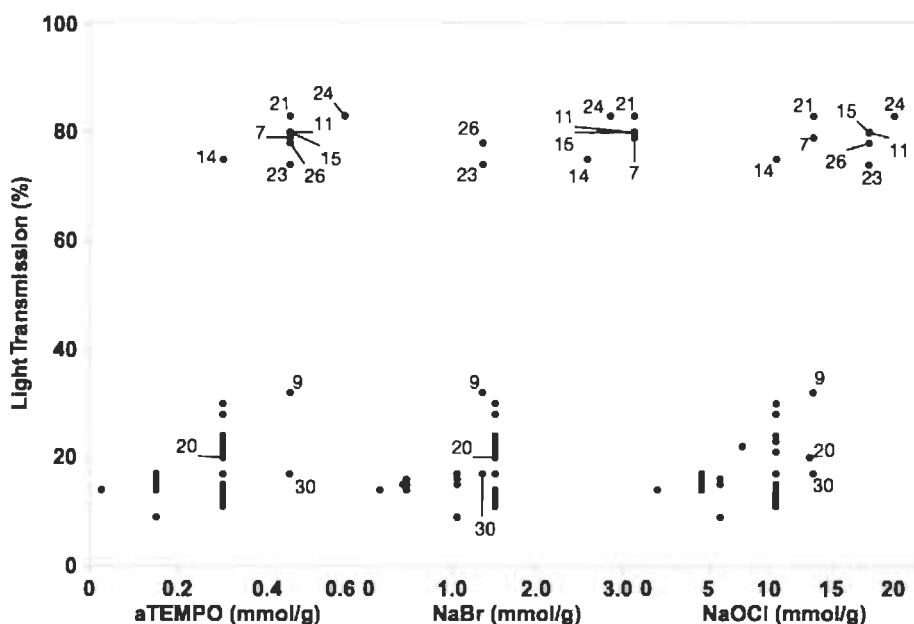
**Figure 4.7** Light transmission according to the carboxyl content of the pulps

According to the calculated model, carboxyl content was mostly correlated to the chemical amount. For each trial, exact chemical quantities, instead of ratio, were calculated according to the aTEMPO amount and both sodium bromide and sodium hypochlorite ratios. The light transmission according to each chemical quantity is shown in Figure 4.8, which also displays the minimum value required of each chemical.



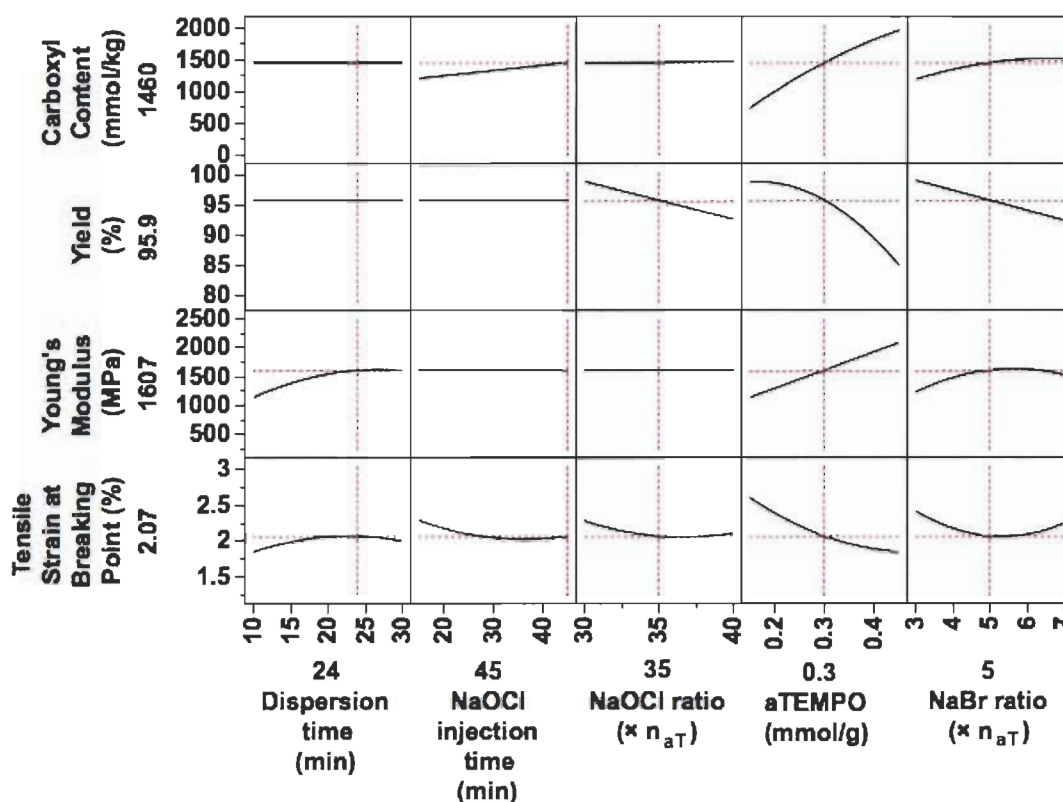
Nanomaterial film was obtained when aTEMPO, sodium bromide, and sodium hypochlorite quantities were higher than 0,30 mmol/g, 1,35 mmol/g, and 10,5 mmol/g, respectively. In contrast, at least one, but often two, chemicals should be in a quantity higher than those limit values. For example, trial 13 presented a paper sheet-like material, but each quantity was equal to or greater than the limit values.

Actually, two conditions were possible for producing film. The first was to increase the aTEMPO and sodium hypochlorite at the same time to greater than 0,45 mmol/g and 18,0 mmol/g, respectively, with a sodium bromide equal to or greater than 1,35 mmol/g. This first condition was represented by trials 23 and 26. The second condition to obtain films, represented by trial 14, was to use a high sodium bromide quantity, up to 2,59 mmol/g, with aTEMPO and sodium hypochlorite equal to or greater than 0,30 mmol/g and 10,5 mmol/g, respectively. Those conditions not only led to a high carboxyl content, but also to a significant delignification. Both effects were needed to produce good quality films. For example, the pulp of trial 30 had a low carboxyl content (523 mmol/kg) but a significant delignification (yield drop to 92%), which did not make a film. In contrast, the pulp of trial 13 with a high carboxyl content (1818 mmol/kg) but no delignification (yield of 100%) did not make a film either.



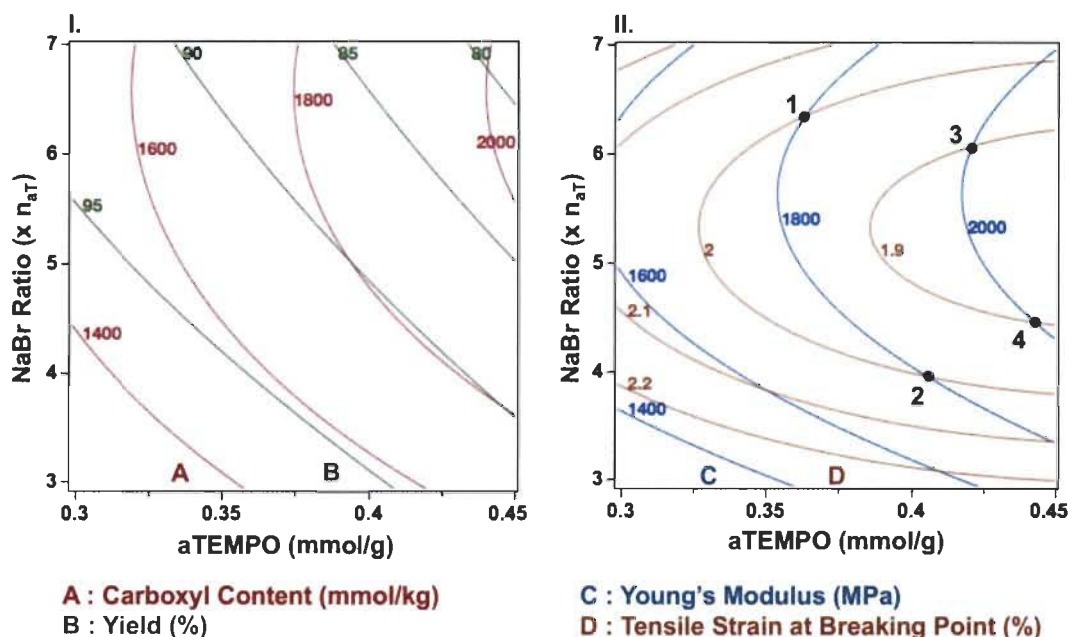
**Figure 4.8 Representation of light transmission for each trial according to chemical quantities**

Concerning the optimization of aTEMPO oxidation and the material mechanical properties, the model representation in Figure 4.9 allowed three parameters to be fixed. The first condition to be fixed was the dispersion time. The maximum Young's modulus and tensile strain was reached at 24 min. At this time, the whole pulp defibrillation was made, so no more time was needed for dispersion improvement. The sodium hypochlorite injection time was maximized to favor the high carboxyl content even if a slight drop of tensile strain was found. Increasing the injection time allowed the use of sodium hypochlorite to decrease in secondary reaction (pulp bleaching) to get higher carboxyl content. Finally, the sodium hypochlorite ratio was fixed in a way to reach its minimum quantity to get film at the minimum aTEMPO quantity needed. In that way, it was possible to reduce the sodium hypochlorite excess that had no important effect on the material's mechanical properties.



**Figure 4.9 Representation of condition effects on each response of the second experimental design**

The aTEMPO quantity and the sodium bromide ratio effects on the responses are presented in Figure 4.10. As expected, the oxidation yield and pulp carboxyl content were inversely proportional. As clarified previously, the aTEMPO oxidation involved fiber delignification at high carboxyl content, which further promoted yield drop. Regarding the material's mechanical properties, the Young's modulus and tensile strain had opposite behavior. However, both properties presented a peak value at a sodium bromide ratio of approximately 5,5. Therefore, it was possible to obtain a material with the same mechanical properties achieved with different chemical amounts for the oxidation. For example, points 1 and 2 both had a Young's modulus of 1800 MPa and a tensile strain of 2,0%, but the used quantities of aTEMPO, sodium bromide, and sodium hypochlorite were not the same. In fact, point 1 had a higher carboxyl content (1764 mmol/kg) and a lower oxidation yield (88,9%) than point 2 (1724 mmol/kg and 92,1%). This difference meant that a higher delignification occurred when sodium bromide was used in excess.



**Figure 4.10** Isoresponse profilers of aTEMPO oxidation yield and pulp carboxyl content (I) and material Young's modulus and tensile strain at breaking point (II) according to aTEMPO quantity and sodium bromide ratio

Points 3 and 4 showed this phenomenon with aTEMPO and sodium hypochlorite nearly the same (chemicals quantities were respectively, for points 3 and 4, 0,421 mmol/g and 0,443 mmol/g for aTEMPO and 14,74 mmol/g and 15,51 mmol/g for sodium hypochlorite). The pulp at point 3 had a carboxyl content higher than point 4 by 48 mmol/kg, but with a 3,2% lower yield. However, according to previous observation on the light transmission, points 1 and 3 tended to be more advantageous, depending on the mechanical properties needed, because they had a better light transmission and a higher nanomaterial film behavior.

Finally, the high oxidation gave rise to two phenomena on the pulp as well: the aTEMPO oxidation and the pulp delignification. Both effects were needed to produce a good quality nanomaterial film. Mechanical properties of those films were optimized with chemical quantities, but a high sodium bromide ratio was needed to increase the material light transmission. In addition, the sodium hypochlorite injection time could be increased to favor the aTEMPO oxidation, which would give a slight increase of light transmission.

Lastly, the dispersion time could be optimized according to the dispersion method. In the present work, the dispersion time was fixed at 24 min to maximize mechanical properties.

#### **4.7 Conclusions**

1. During the aTEMPO reaction on TMP, both oxidation and delignification occurred. Modification of chemical amounts easily promoted one or the other. Increase in aTEMPO and/or sodium bromide content favored the oxidation. In contrast, increasing sodium hypochlorite fostered the delignification.
2. Temperature was an important condition to consider for aTEMPO pulp oxidation and bleaching kinetic. At high temperatures, the oxidation was favored but induced a delignification, which caused a drop in the yield.
3. At a carboxyl content higher than 1500 mmol/kg and a slight delignification, nanofibril materials were obtained with high light transmission. Mechanical properties of those materials were optimum with a 24 min dispersion time, but they were easily modified by changes of chemical amounts. Identical mechanical properties were observed for different chemical amounts depending on oxidation and delignification balance, but the material nature can differ from nanomaterial to non-nanofibers film, thus showing different light transmission.
4. Reaction time and sodium hypochlorite injection time did not have a huge effect on the final properties. However, the sodium hypochlorite injection time could be increased to favor the oxidation instead of the sodium hypochlorite direct delignification.

#### **4.8 Acknowledgments**

The authors are grateful for the support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

#### 4.9 References cited

- Beatson, R. P. (1992). "Determination of sulfonate groups and total sulfur," in: *Methods in Lignin Chemistry*, S. Y. Lin, D. W. Dence (eds), Springer Series in Wood Science, Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-74065-7\_33
- Bragd, P. L., Besemer, A. C., and Van Bekkum, H. (2001). "TEMPO-derivatives as catalysts in the oxidation of primary alcohol groups in carbohydrates," *J. Mol. Catal. A-Chem.* 170(1-2), 35-42. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00061-9
- de Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., and Van Bekkum, H. (1995). "Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans," *Carbohydr. Res.* 269(1), 89-98. DOI: 10.1016/0008-6215(94)00343-E
- Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., and Isogai, A. (2011). "Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups," *Carbohydr. Polym.* 84(1), 579-583. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.029
- Fukuzumi, H., Saito, T., and Isogai, A. (2013). "Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties," *Carbohydr. Polym.* 93(1), 172-177. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.04.069
- Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H. (2011). "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers," *Nanoscale* 3(1), 71-85. DOI: 10.1039/c0nr00583e
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, T., Saito, T., Isogai, A., and Iwata, T. (2010). "Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils," *Polym. Degrad. Stabil.* 95(8), 1394-1398. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.017
- Kuramae, R., Saito, T., and Isogai, A. (2014). "TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses," *React. Funct. Polym.* 85(1), 126-133. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.06.011

Ma, P., Fu, S., Zhai, H., Law, K., and Daneault, C. (2012). "Influence of TEMPO-mediated oxidation on the lignin of thermomechanical pulp," *Bioresource Technol.* 118(1), 607-610. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.05.037

Ma, P., Law, K.-N., and Daneault, C. (2009). "Influence of oxidation on intrinsic fiber strength," *Cell. Chem. Technol.* 43(9-10), 387-392.

Ma, P., Law, K.-N., Daneault, C., and Zhai, H. (2011). "Influence of oxidation and cationization on properties of TMP fibers," *Cell. Chem. Technol.* 45(5-6), 389-395.

Ma, P., and Zhai, H. (2013). "Selective TEMPO-mediated oxidation of thermomechanical pulp," *BioResources* 8(3), 4396-4405. DOI: 10.15376/biores.8.3.4396-4405

Myja, D., Loranger, E., Léonard, E., Len, C., and Lanouette, R. (2016). "TEMPO oxidized thermomechanical pulp used as a paper reinforcement," in: *International Mechanical Pulping Conference (IMPC)*, Jacksonville, FL, USA, pp. 279-286.

Okita, Y., Saito, T., and Isogai, A. (2009). "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp," *Holzforschung* 63(5), 529-535. DOI: 10.1515/hf.2009.096

Okita, Y., Saito, T., and Isogai, A. (2010). "Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation," *Biomacromolecules* 11(6), 1696-1700. DOI: 10.1021/bm100214b

Sain, M. M., Daneault, C., and Parenteau, M. (1997). "Bleach activation of thermomechanical pulp," *Can. J. Chem. Eng.* 75(1), 62-69. DOI: 10.1002/cjce.5450750112

Saito, T., and Isogai, A. (2004). "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions," *Biomacromolecules* 5(5), 1983-1989. DOI: 10.1021/bm0497769

Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., and Isogai, A. (2007). "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules* 8(8), 2485-2491. DOI: 10.1021/bm0703970

Saito, T., Okita, Y., Nge, T. T., Sugiyama, J., and Isogai, A. (2006). "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products," *Carbohydr. Polym.* 65(4), 435-440. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.01.034

Sun, B., Gu, C., Ma, J., and Liang, B. (2005). "Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose," *Cellulose* 12(1), 59-66. DOI: 10.1007/s10570-004-0343-4

TAPPI T205 sp-02 (2006). "Forming handsheets for physical tests of pulp," TAPPI Press, Atlanta, GA.

TAPPI T220 sp-01 (2001). "Physical testing of pulp handsheets," TAPPI Press, Atlanta, GA.

TAPPI T571 om-03 (2006). "Diffuse brightness of paper and paperboard (d/0)," TAPPI Press, Atlanta, GA.



## **Chapitre 5 - Article scientifique II : Effet de l'oxydation TEMPO sur les constituants de la pâte thermomécanique**

### **5.1 Avant-propos**

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « The effects of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation on the extraction components of thermomechanical pulp ». L'article permet de mieux comprendre les effets que peut avoir l'oxydation aTEMPO sur la pâte thermomécanique et ses différents constituants. Cet article a été présenté lors de la conférence internationale IMPC à Trondheim (Norvège, Mai 2018) et a été publié dans Cellulose en avril 2019 :

Myja, D., Loranger, E., Lanouette, R., "TEMPO mediated oxidation effects on thermomechanical pulp components," IMPC, Trondheim, Norway, May 28-30, 2018.

Myja, D., Loranger, E., Lanouette, R., "The effects of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation on the extraction components of thermomechanical pulp," Cellulose 2019.

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

David Myja, M.Sc.A.

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR  
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [david.myja@uqtr.ca](mailto:david.myja@uqtr.ca)

Éric Loranger, Ph.D., co-directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [eric.lorangerl@uqtr.ca](mailto:eric.lorangerl@uqtr.ca)

Robert Lanouette, Ph.D., directeur de thèse

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [robert.lanouette@uqtr.ca](mailto:robert.lanouette@uqtr.ca)

Contribution des auteurs : M. Myja est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences et a rédigé l'article. M. Loranger, co-directeur de la thèse, et M. Lanouette, directeur de la thèse, ont également participé à la rédaction de l'article.

## 5.2 Résumé

Les effets de l'oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la cellulose sont bien connus. La réaction va oxyder les carbones en C6 de la cellulose pour obtenir des groupements carboxyliques. La pâte thermomécanique contenant d'autres composés comme la lignine ou les hémicelluloses, il est intéressant d'étudier les effets de l'oxydation sur les différents composés de la PTM pour mieux comprendre son mécanisme. L'objectif de cette publication est de montrer si la lignine et les hémicelluloses sont modifiées lors de l'oxydation aTEMPO ou si la réaction est toujours sélective aux C6 de la cellulose. Pour ce faire, l'oxydation aTEMPO a été réalisée sur la PTM. Des extractions successives au dichlorométhane (20 minutes), à l'eau chaude (20 minutes) ou à la soude à 0,1 M (3 fois 40 minutes) ont été effectuées sur une PTM non oxydée, blanchie et oxydée, à 150°C et 1460 PSI, pour observer l'effet de l'oxydation sur la pâte ou les résidus d'extractions. Sur la pâte, l'analyse thermogravimétrique, la mesure de la quantité de lignine soluble (selon la norme TAPPI) et la détermination de la quantité de groupements carboxyliques ont permis de montrer que les composés de la pâte étaient plus faciles à extraire dans la pâte oxydée. La teneur en lignine des pâtes a démontré que la plus grande partie de la lignine était éliminée par l'extraction à l'hydroxyde de sodium. Plus de deux fois plus de lignine a été extrait dans la pâte oxydée par rapport à la pâte non oxydée. Les groupements carboxyliques mesurés ont montré que les composés fortement oxydés étaient extraits dès la première extraction mais les composés extraits après chaque étape d'extraction

présentent une teneur importante en groupements carboxyliques. Les analyses thermogravimétriques ont montré que la structure de la fibre était clairement affaiblie par l'oxydation du 4-acétamido-TEMPO. Les résultats ont également montré que certains composés de la pâte fortement oxydée se dissolvent plus facilement en raison de conditions d'extraction critiques. De plus, des précipités ont été récupérés dans les solvants d'extraction en diminuant le pH à 3 avec de l'acide sulfurique. Des analyses XPS avec un balayage large puis des analyses plus précises sur le carbone et l'oxygène ont permis d'observer des différences de composition de surface du précipité dépendamment du prétraitement subi par la pâte. L'analyse des précipités d'extraction de la PTM oxydés a montré que les précipités provenant de l'extraction à l'eau chaude présentaient des caractéristiques de composés oxydés. À contrario, les précipités provenant de l'extraction à l'hydroxyde de sodium possédaient des caractéristiques approchant de la lignine pure.

### 5.3 Abstract

4-Acetamido-TEMPO-mediated oxidation was carried out on thermomechanical pulp (TMP) to further investigate the extraction components of the oxidized pulp. Successive extractions on non-oxidized, bleached and oxidized TMP have shown that components were easier to extract from the oxidized pulp. The pulp lignin content demonstrated that the highest content of lignin was removed by sodium hydroxide extraction. Moreover, more than two times the amount lignin was extracted from oxidized pulp compared to non-oxidized pulp. The measured carboxylic groups showed that the highest amounts of the oxidized components were removed after the first extraction. However, after each extraction, reduced but still significant amounts of carboxylic groups were present in the extracted material. Thermogravimetric analysis showed that 4-acetamido-TEMPO oxidation treatment induced a decrease in the fibre degradation temperature caused by a weakening in the fibre structure. The results also demonstrated that some components of the highly oxidized pulp were more easily dissolved because of the critical extraction conditions. Furthermore, the recovered precipitate in the extraction solvent had different XPS characteristics according to the initial pulp treatment. The analysis of the oxidized TMP precipitate showed that the precipitate from hot water extraction was the most highly

oxidized, while the precipitate from sodium hydroxide extraction approached pure lignin characteristics.

## 5.4 Introduction

The effects and applications of TEMPO-mediated oxidation on Kraft pulp and, more precisely, on cellulose are well known. Kitaoka et al. (1999) proposed a reaction mechanism of TEMPO oxidation on cellulose. TEMPO oxidation is interesting because of its regioselectivity to the cellulose primary alcohol (Isogai et al. 2011). This regioselectivity allows cellulose modifications with a very limited water-soluble fraction (Isogai and Kato 1998), thus not decreasing the mass yield. This reason alone makes cellulose oxidized by TEMPO (and TEMPO derivatives) very useful for several applications (Saito et al. 2007; Johnson et al. 2008).

In parallel, research was carried out on TEMPO-mediated oxidation; however, this time it was applied to TMP (Okita et al. 2009) and showed some interesting applications (Ma et al. 2009, 2013). The mechanism of the TEMPO oxidation effect on TMP is still partly unknown. A proposed mechanism is known for cellulose, but the mechanism is unexplored for lignins and hemicelluloses. In some conditions, part of the lignin was dissolved in the water during the oxidation (Okita et al. 2009). More recently, Sakakibara et al. (2016) showed that the TEMPO reaction seems to oxidize pure galactomannans (hemicelluloses). In addition, during an optimization of the conditions for 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation of TMP (Myja et al. 2018), we have observed several pulps with a carboxyl content (more than 2000 mmol/kg) that is much higher than the maximum value observed in cellulose (~1700 mmol/kg, Isogai et al. 2011). Nevertheless, in this study, other conditions have presented high carboxyl content (higher than 1500 mmol/kg) with only a small decrease in yield (below 5%). For all of these considerations, we decided, in this work, to further investigate the 4-acetamido-TEMPO oxidation effects on the hemicelluloses and lignin of a TMP.

## 5.5 Experimental

### 5.5.1 Material

The raw material used was a secondary unbleached softwood TMP purchased from Kruger S.E.C. (Trois-Rivières, Canada). The Canadian Standard Freeness (CSF) was adjusted to 150 mL in our pilot refiner (Valmet CD300 refining system, Valmet, Espoo, Finland). Chemicals used for the 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation were used as received. The sodium hypochlorite was from Sigma-Aldrich (Oakville, Canada), the 4-acetamido-TEMPO was purchased from Chemos (Regenstauf, Germany), the sodium bromide was from Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. (Ward Hill, USA) and the hydrogen peroxide was from Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. (Fair Lawn, USA). The dichloromethane and sulfuric acid used were purchased from Fisher Scientific Chemicals Inc. (Fair Lawn, USA).

### 5.5.2 Methods

#### 5.5.2.1 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation

##### *4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation*

The 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation conditions were chosen to support a high carboxyl content in the pulp with the lowest decrease in mass yield. The exact conditions were calculated according to the model obtained in a previous work on optimizing the conditions of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation (Myja et al. 2018). For the oxidation of 30 g of dry pulp, 2.56 g of 4-acetamido-TEMPO (0.4 mmol/g dry pulp), 2.78 g of sodium bromide (0.9 mmol/g dry pulp) and 211 mL of sodium hypochlorite at 1280 mmol/L (9.0 mmol/g dry pulp) were used. The reaction was conducted at 25°C for 60 minutes. The pH was maintained at 10 with a pH controller pumping buffer solutions of sodium hydroxide and hydrochloric acid at 0.1 M. 4-Acetamido-TEMPO and sodium bromide were directly added to the 1% pulp suspension after being diluted in deionized water. A metering pump was used to add the required sodium hypochlorite volume over 45 minutes. The reaction time was started when the first drop of sodium hypochlorite was added to the solution. After a given time, the oxidation was stopped by the addition of 100

mL of hydrogen peroxide at 3% concentration. After filtration and washing with deionized water, the pulp was finally stored at 6°C until further use.

#### **5.5.2.2 Pulp denomination and description**

In this work, 3 types of pulp were compared to determine the effect of 4-acetamido-TEMPO oxidation on the main pulp components. The first pulp was a non-oxidized pulp (NO), which was only stirred for 60 minutes in deionized water at pH 10 and used as reference. The second pulp was a bleached pulp (BI). This TMP experienced the same treatment as the non-oxidized pulp (reference), but with the addition of 211 mL of sodium hypochlorite solution over 45 minutes. This pulp was used to study the potential bleaching effect of sodium hypochlorite during the 4-acetamido-TEMPO oxidation. Indeed, sodium hypochlorite is known and has been used as a bleaching agent since 1880. Finally, the oxidized pulp (Ox) was a TMP after 4-acetamido-TEMPO oxidation treatment.

#### **5.5.2.3 Extractions process**

Successive extractions were performed to extract wood extractives, hemicelluloses and lignin. Each extraction was conducted in a Dionex ASE 350 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) at 150°C and 1460 PSI. The first extraction was carried out with dichloromethane to remove wood extractives. This extraction was completed in 20 minutes. The second extraction extracted hemicelluloses with deionized water for 20 minutes. The last extraction was carried out with sodium hydroxide solution at 0.1 M. According to Korotkova et al. (2015), a multiple extraction methodology allows the removal of more lignin. Therefore, lignin extractions were made following 3 extraction cycles of 40 minutes each. After dichloromethane, hot water and sodium hydroxide extractions, the pulp was recovered to measure the extraction mass loss. In addition, a thermogravimetric analysis and carboxylic group content titration were performed on the final pulp. The extraction solvents of each extraction were also recovered separately and poured into glass crystallizers. Sulfuric acid was added in order to decrease the pH below 3 and precipitate the lignin. Finally, crystallizers were placed in an oven at 60°C to evaporate the remaining solvent. The precipitate was then analysed by X-ray photoelectron spectroscopy.

#### 5.5.2.4 Acid-insoluble lignin in pulp determination

The lignin content in pulp was analysed according to the TAPPI T222 standard method. This procedure measures the sulfuric acid insoluble lignin. Two grams of dry pulp were first stirred for 2 hours in 40 mL of sulfuric acid at 72%. The solution was then poured into deionized water and boiled for 4 hours, maintaining the same water level. Finally, the solution was filtered to measure the acid insoluble lignin mass.

#### 5.5.2.5 Lignin yield after extraction and lignin composition in extracted material

The overall lignin yield (OLY) after extraction was calculated to observe the lignin removal during the total extraction process. This yield was calculated according to equation (5.1).

$$\text{OLY (\%)} = \frac{\text{lignin mass in pulp after extraction process}}{\text{lignin mass in initial pulp}} = \frac{\text{PLae} \times \text{Ye}}{\text{PLi}} \quad (5.1)$$

With:

- PLae: Pulp lignin content after extraction (%)
- Ye: Total extraction mass yield (%)
- PLi: Initial pulp lignin content (%)

It was also interesting to observe the lignin amount in the extracted material at each extraction step. In that way, the extracted material lignin composition (Lem) was calculated as explained in equation (5.2).

$$\text{Lem (\%)} = \frac{\text{lignin mass in extracted material}}{\text{total mass of extracted material}} = \frac{\text{PLbe} \times \text{Ybe} - \text{PLae} \times \text{Yae}}{\text{Ybe} - \text{Yae}} \quad (5.2)$$

With:

- PLbe/ae: Pulp lignin content before/after extraction step (%)
- Ybe/ae: Mass yield before/after extraction step (%)

### 5.5.2.6 Carboxylic groups content determination

Carboxylic groups introduced by the 4-acetamido-TEMPO oxidation at fibre surfaces were measured by conductimetric titration with sodium hydroxide according to Beatson's (1992) method. After the pulp protonation with hydrochloric acid at 0.1 M, the pulp was dispersed in salted water at  $10^{-3}$  M. Before the titration began, 10 mL of hydrochloric acid was added to produce the specific titration curve, which allows the carboxylic group determination. The determination of the carboxylic group content of the pulps also allowed the calculation of the theoretical carboxylic group content of the extracted material. Equation (5.3) was used to determine the carboxylic group content of the extracted material (CGem) of each extract.

$$\text{CGem} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{number of carboxylic groups in extracted material}}{\text{total mass of extracted material}}$$

$$\text{CGem} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{CGbe} \times \text{Ybe} - \text{CGae} \times \text{Yae}}{\text{Ybe} - \text{Yae}} \quad (5.3)$$

With:

- CGbe/ae: Pulp carboxylic groups content before/after extraction step (mmol/kg)
- Ybe/ae: Mass yield before/after extraction step (%)

### 5.5.2.7 Thermogravimetric analysis

Each sample was analysed according to the same thermogravimetric analysis process. The pulp was heated under nitrogen in platinum pans from 50°C to 105°C at a rate of 20°C/min. The temperature was held at 105°C for 15 minutes in order to remove all sample moisture. Still under nitrogen, the sample was then heated from 105°C to 600°C at 10°C/min. The temperature was then held for 15 minutes before a final increase from 600°C to 700°C at 10°C/min, under an ambient air atmosphere. In addition to the thermogravimetric analysis (TGA) curve, the derivative thermogravimetric (DTG) curve was calculated.



#### **5.5.2.8 X-ray photoelectron spectroscopy**

XPS analysis was performed on precipitates from the extraction solvent. Measurements were performed with a Kratos AXIS Ultra (Kratos Analytical, Manchester, England) with a monochromatic Al X-ray source of 225 W at three points at the sample surface. First, a survey scan was made with 1 eV steps and 160 eV analyser pass energy to determine all of the different atoms on the surface of the precipitate and their percentage of total atom presence. Second, high resolution spectra were made for oxygen and carbon with 0.1 eV steps and 40 eV analyser pass energy to determine and quantify the surface carbon and oxygen bonds.

### **5.6 Results and discussion**

#### **5.6.1 Pulp analysis and mass yield**

According to Table 5.1, TMP treatments had different impacts on the mass yield. For the non-oxidized (NO) and the oxidized (Ox) pulps, the treatment had nearly no effect on the yield, as expected from our previous work (Myja et al. 2018). However, the lignin was affected by the treatment. Without a significant decrease in treatment mass yield, the acid-insoluble lignin content decreased significantly with the oxidation. That observation shows a lignin modification leading to more acid-soluble lignin. Ma et al. (2012) previously showed the same effect of 4-acetamido-TEMPO oxidation on TMP lignin. In contrast, the treatment of the bleached pulp significantly decreased the mass yield. For this treatment, the sodium hypochlorite acted as a chemical pulp-bleaching agent, which contributed to the dissolution of some wood components. Sodium hypochlorite is known for its non-selective effect on pulp. This non-selective effect is why, in addition to the effect of sodium hypochlorite oxidation on lignin chromophores, some cellulose, hemicelluloses and lignin can be removed during the treatment. Those observations led us to conclude that the sodium hypochlorite was mostly consumed as a co-oxidant rather than as a bleaching agent during the oxidation treatment. Therefore, it was more interesting to compare the extraction effects on non-oxidized and oxidized TMP.

**Table 5.1 Treatment mass yield and initial pulp lignin content for each studied pulp**

	Non-oxidized TMP (NO)	Bleached TMP (Bl)	Oxidized TMP (Ox)
Treatment mass yield (%)	99,8	87,6	98,0
Lignin content (%)	27,9	22,8	17,8

Table 5.2 shows the difference between these two pulps after each extraction. This second table provides information about pulp and extracted material composition. For example, after the dichloromethane extraction (n°1) of non-oxidized TMP, 97.6% of the initial mass was recovered, and the pulp contained 28.5% lignin. With this information, according to equations (5.1) and (5.2), 99.7% of the initial lignin was still in the pulp, while the extracted material was composed of 3.5% lignin, and the rest of the material was composed of wood extractives or holocellulose. For the non-oxidized pulp, the 2.4% mass loss after dichloromethane extraction can be principally attributed to the wood extractives dissolution, as expected. However, the mass loss with dichloromethane for the oxidized pulp was much higher than the normal extractive content of this type of pulp. It seems that the oxidation treatment reduced the fibre structural strength, allowing the extraction of other wood components instead of the wood extractives alone. Nevertheless, the lignin yield decreased after the first extraction, as the extracted material contained only 6.8% lignin. Therefore, at this step, the extracted material was mainly composed of holocellulose. Exactly the same observations could be made for the extraction with hot water. As expected, the higher amount of lignin was removed after the third extraction with sodium hydroxide. The overall lignin yield was still important after all the extractions with non-oxidized TMP, but more than 50% of the initial acid-insoluble lignin in the oxidized TMP was removed by the extraction process. Fibre structure and, moreover, lignin structure, were clearly affected by the 4-acetamido-TEMPO oxidation, which led to easier extraction of the wood components.

**Table 5.2 Extractions effects on mass and lignin yield and pulp and extracted material lignin content after dichloromethane (1), hot water (2) and sodium hydroxide (3) extraction**

Extraction		1	2	3
TMP NO	Mass Yield (%)	97,6	86,7	78,0
	Pulp lignin content (%)	28,5	31,7	28,9
	Lignin Yield (OLY, %)	99,7*	98,5*	80,8*
	Extracted material lignin content (Lem, %)	3,5*	3,0*	56,8*
TMP Ox	Mass Yield (%)	87,3	68,6	50,0
	Pulp lignin content (%)	19,4	21,9	17,3
	Lignin Yield (OLY, %)	95,1*	84,4*	48,6*
	Extracted material lignin content (Lem, %)	6,8*	10,2*	34,3*
* calculated				

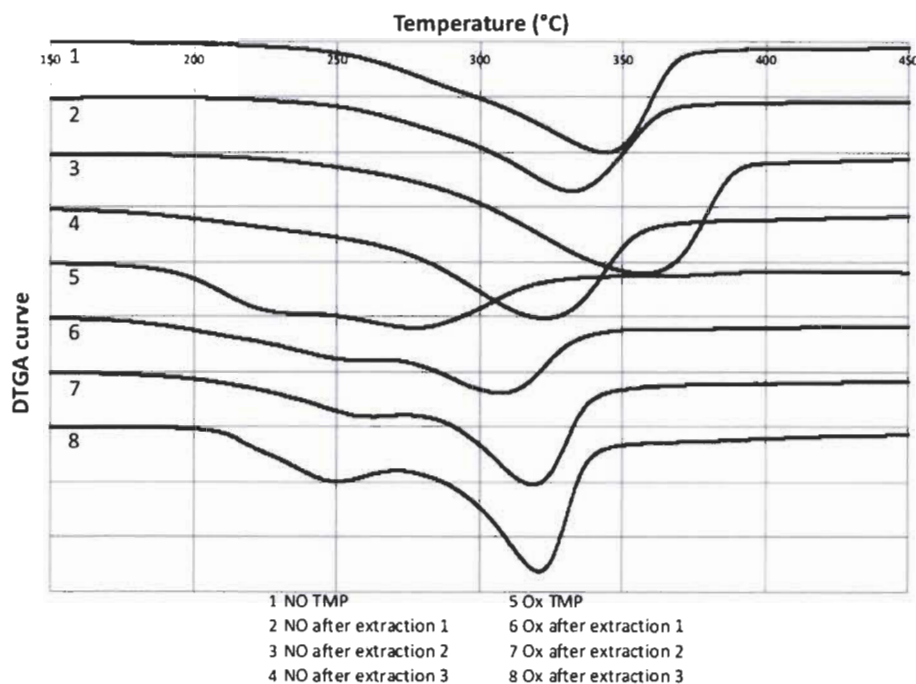
To further investigate this phenomenon, Table 5.3 presents the carboxylic group content at the fibre surface of the oxidized TMP.

**Table 5.3 Carboxylic groups content (mmol/kg) measured for oxidized TMP and calculated for the extracted material after 4-acetamido-TEMPO treatment and each extraction**

	Oxidized TMP (mmol/kg)	Extracted material (CGem, mmol/kg)
After treatment	1820	/
After dichloromethane extraction	1190	6151*
After hot water extraction	860	2401*
After sodium hydroxide extraction	540	1720*
* calculated		

Substantial variations of the surface carboxylic group content were observed for the oxidized pulp. After the dichloromethane extraction, the carboxylic group content decreased by 34.6%. Thus, the 12.7% mass loss observed previously (Table 5.2) was highly oxidized material. Unfortunately, this extracted material could not be isolated for further analysis. However, Isogai et al. (2011) showed that highly oxidized material was easier to disperse, as the cellulose structure was more charged, but that it could also be damaged in the process. In this way, the highly oxidized portion of TMP was easier to extract, resulting in a higher mass loss for the oxidized pulp and the subsequent drop in the carboxylic group content. With the observation made previously, it is possible to affirm that 4-acetamido-TEMPO treatment of TMP highly oxidized the pulp holocellulose. The hot water and sodium hydroxide extractions also presented a higher mass loss than the non-oxidized TMP, with a significant decrease carboxylic group content. It is, however, possible to suppose that part of the pulp lignin was then oxidized. The extracted material of oxidized TMP sodium hydroxide extraction contained 34.3% lignin. In addition, the carboxylic group content of this extracted material was calculated as 1720 mmol/kg. This high carboxylic group content value presumed that all extracted material components were oxidized, including lignin.

The thermogravimetric analysis derivative curves of non-oxidized and oxidized pulps at each extraction step presented on Figure 5.1 also support the previous observations.



**Figure 5.1 Thermogravimetric analysis of non-oxidized and oxidized TMP before extraction and after each step of the successive extraction**

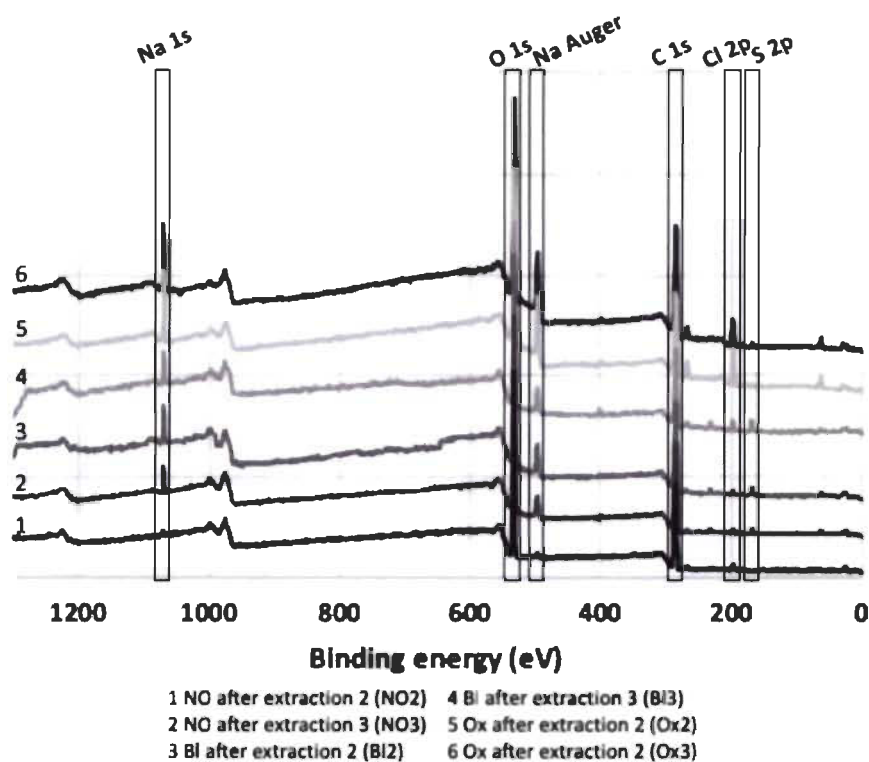
The main peak displacement between curves 1 and 2 came from the fibre structure weakening due to high temperature and pressure during the first extraction. Between curves 2 and 3, the pulp thermal resistance increased because of the extraction of hemicelluloses, which have lower thermal resistance. The thermal degradation peak for the non-oxidized pulp after the last extraction (curve 4) presented a closer temperature value to that of cellulose pulp (313°C) observed by Fukuzumi et al. (2010). Therefore, a significant lignin amount was dissolved during the sodium hydroxide extraction, which also confirmed the previous results.

Thermogravimetric derivative curves of oxidized pulps presented at least 2 peaks. According to Britto and Assis (2009), the first peak is related to the sodium content of the pulp. This sodium was derived from the COONa groups formed during the 4-acetamido-TEMPO oxidation. Between curves 1 and 5, we can see that the main thermal degradation

peak was significantly decreased. This decrease was due to the pulp oxidation, as also observed by Fukuzumi et al. (2010). Moreover, pulp thermal resistance increased after each extraction of the oxidized pulp until a thermal degradation temperature close to that of pure cellulose pulp was reached. The higher difference was observed between curves 5 and 6, which coincides with the highest oxidized pulp material extraction.

### 5.6.2 Recovered precipitate analysis

Sufficient amounts of non-oxidized, bleached and oxidized TMP were extracted with hot water and sodium hydroxide to acquire enough sulfuric acid precipitate for XPS analysis. Figure 5.2 presents survey scans for each analysed sample, and Table 5.4 reports the amounts of the main atom observed at the surface of the precipitate from XPS wide scans.



**Figure 5.2** XPS survey spectra of recovered precipitates after hot water extraction (extraction 2) and sodium hydroxide extraction (extraction 3) of non-oxidized (NO), bleached (BI) and oxidized (Ox) TMP

**Table 5.4 XPS survey analysis for recovered precipitate of non-oxidized, bleached and oxidized TMP after hot water and sodium hydroxide extraction**

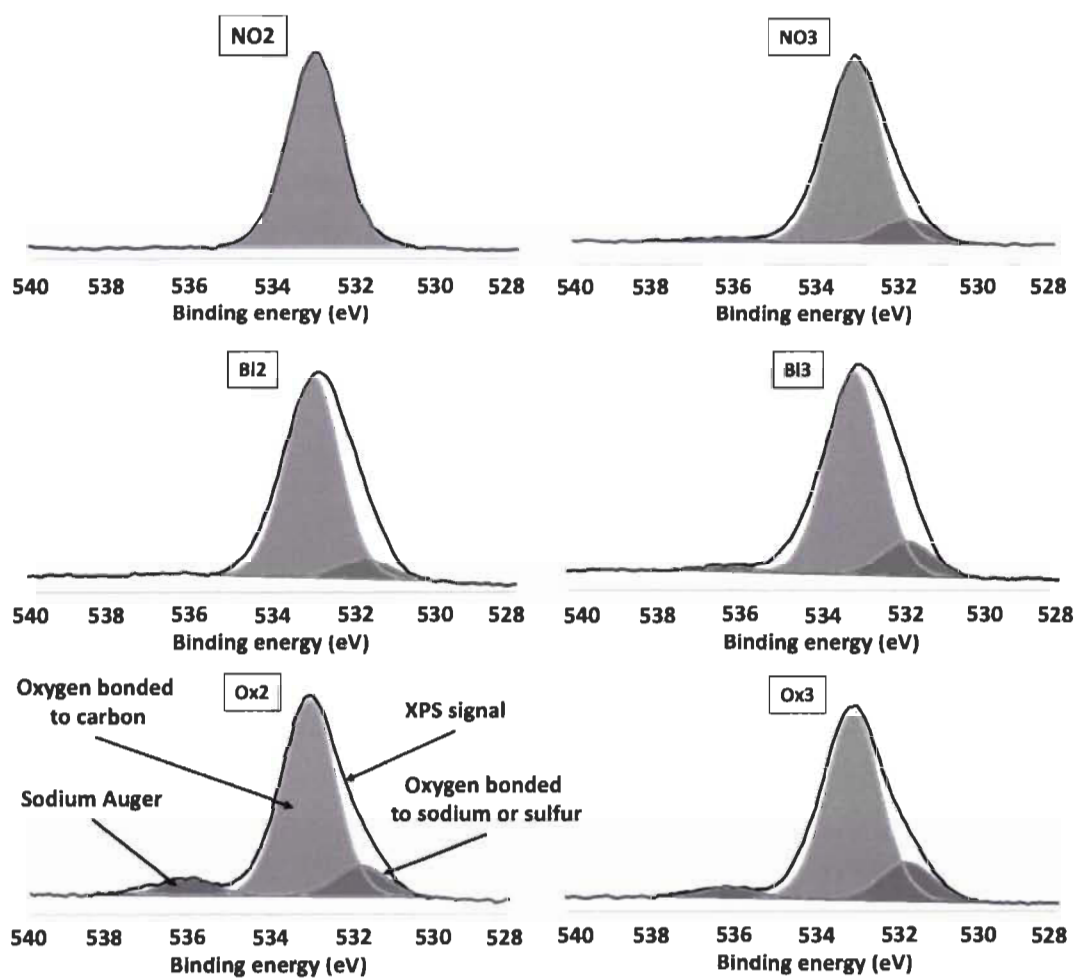
Lignin from ...	Oxygen	Carbon	Sodium	Chlorine	Sulfur
NO TMP after hot water extraction (NO2)	36 ± 1	62 ± 1	< 1	2 ± 1	U.D.
NO TMP after sodium hydroxide extraction (NO3)	37 ± 2	60 ± 1	2 ± 1	< 1	1 ± 1
Bl TMP after hot water extraction (Bl2)	37 ± 1	57 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	3 ± 1
Bl TMP after sodium hydroxide extraction (Bl3)	34 ± 1	53 ± 1	3 ± 1	4 ± 1	4 ± 1
Ox TMP after hot water extraction (Ox2)	31 ± 1	51 ± 1	6 ± 1	10 ± 1	< 1
Ox TMP after sodium hydroxide extraction (Ox3)	29 ± 1	61 ± 2	4 ± 2	4 ± 1	< 1
U.D.: Undetected					

In the samples, 5 atoms were mostly found on the surface of precipitates. In addition to oxygen and carbon, sodium, chlorine and sulfur were indeed detected. Sodium could come from the sodium bromide or the sodium hypochlorite used during 4-acetamido-TEMPO oxidation, or even from the sodium hydroxide extraction. Moreover, the observed sodium amounts were higher in the precipitate from oxidized pulp. During the oxidation, COONa groups could be formed on the precipitates. Chlorine bonded on the surface of precipitates may come from sodium hypochlorite or dichloromethane extraction. We could observe

the residual chlorine from dichloromethane extraction by comparing the NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> precipitates. Obviously, the sulfur came from the sulfuric acid used for precipitation. The most interesting aspect to observe with this XPS analysis is the oxygen/carbon atomic ratio. However, before calculating this ratio, it was useful to further analyse the oxygen with a narrow scan. The deconstructed peaks enabled us to confirm that the oxygen measured was bonded with carbon from the precipitate structure.

In the oxygen narrow scans, represented in Figure 5.3, we could observe a main peak at 533 eV, which matched the oxygen to carbon bonds. However, for some analysed precipitates, two additional peaks were also found at approximately 532 and 536 eV. According to Nesbitt et al. (2011), the peak at 532 eV corresponds to oxygen bonded with sodium. However, the peak at 532 eV can also be related to oxygen bonded to sulfur, according to Istone (1995). While the exact significance of this peak could not be determined here, we must not consider the oxygen measured at this energy to calculate the oxygen/carbon ratio on the surface of precipitates. The peak at 536 eV is related to a sodium Auger transition (Istone 1995) and represents a known interference for oxygen measurement that must also be subtracted. After all of these considerations, Table 5.5 presents the amounts of these 3 peaks for all analysed samples.





**Figure 5.3** Oxygen O1s deconvolution spectra of recovered precipitates after hot water extraction (extraction 2) and sodium hydroxide extraction (extraction 3) of non-oxidized (NO), bleached (BI) and oxidized (Ox) TMP

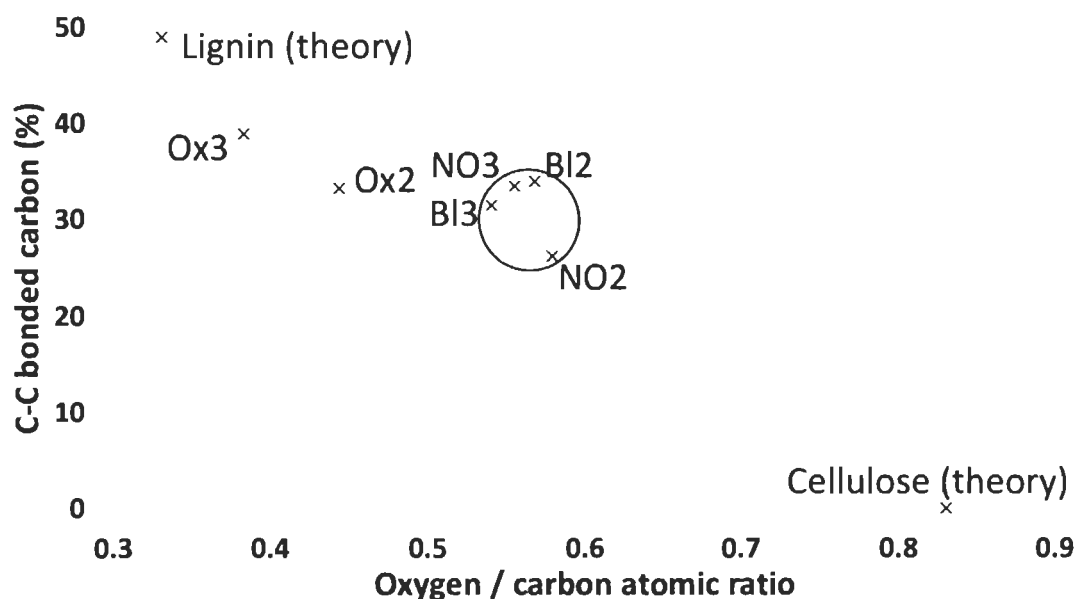
**Table 5.5 Peaks proportion observed in the oxygen peak deconstruction**

Precipitate from ...	Oxygen bonded to carbon	Oxygen bonded to sodium or sulfur	Sodium Auger peak
NO TMP after hot water extraction (NO2)	100	U.D.	U.D.
NO TMP after sodium hydroxide extraction (NO3)	$88 \pm 3$	$9 \pm 2$	$2 \pm 1$
Bl TMP after hot water extraction (Bl2)	$88 \pm 4$	$12 \pm 3$	U.D.
Bl TMP after sodium hydroxide extraction (Bl3)	$83 \pm 2$	$15 \pm 3$	$2 \pm 1$
Ox TMP after hot water extraction (Ox2)	$74 \pm 6$	$15 \pm 1$	$12 \pm 4$
Ox TMP after sodium hydroxide extraction (Ox3)	$79 \pm 4$	$16 \pm 3$	$5 \pm 2$
U.D.: Undetected			

The surfaces of the precipitates of non-oxidized TMP presented a higher content of oxygen bonded directly to carbon compared to the bleached TMP precipitates, and even more, when compared to oxidized TMP precipitates. In addition, small amounts of sodium

Auger peaks were observed after sodium hydroxide extraction of non-oxidized and bleached TMP. Nevertheless, the sodium Auger peak was more important after the sodium hydroxide extraction of oxidized TMP. The additional sodium observed should be from the 4-acetamido-TEMPO oxidation. This phenomenon was easier to observe after hot water extraction. Indeed, after hot water extraction, no sodium Auger peaks were found at the surface of the precipitates of non-oxidized and bleached TMP, but a high amount was observed for the oxidized TMP. During the hot water extraction, an oxidized precipitate was obtained from the oxidized TMP, likely due to structural weakening induced by the 4-acetamido-TEMPO oxidation.

A representation of the total amount of C-C bonded carbon by the oxygen/carbon atomic ratio allowed for better evaluation of the characteristics of the precipitate (Figure 5.2). The precipitates were compared to the theoretical data of the surfaces of pure lignin and pure cellulose according to Johansson et al. (1999).



**Figure 5.4 C-C bonded carbon amount by oxygen / carbon atomic ratio for all extracted precipitate**

The precipitates from non-oxidized and bleached TMP after hot water or sodium hydroxide extraction (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Bl<sub>2</sub> and Bl<sub>3</sub>) were grouped closely to a mid-value between the theoretical lignin and cellulose. A logical conclusion is that those extracted

precipitates are near to those of half lignin and half cellulose in surface composition. The precipitate extracted from oxidized TMP (Ox2) presented closer surface proportions to theoretical lignin. According to Gustafsson et al. (2003), it was possible to deduce that this precipitate was composed at this surface with more lignin. In addition, according to sodium Auger peak observation, the surface of precipitate from oxidized TMP after hot water extraction was oxidized. This observation indicated that the surface of the precipitate containing more lignin, compared to non-oxidized or bleached precipitate, was oxidized by 4-acetamido-TEMPO. Therefore, we can presume that the lignin extracted at this step was oxidized. The surface of the precipitate from oxidized TMP after sodium hydroxide extraction (Ox3) was similar to the theoretical lignin surface. The surface of this precipitate was mainly composed of low modified lignin, which indicated that the effect of 4-acetamido-TEMPO oxidation on the fibre structure allowed the original lignin to be more easily extracted with the final sodium hydroxide extraction.

## 5.7 Conclusions

1. Pulp carboxylic group content, pulp lignin content and XPS analysis showed that lignin was modified during the oxidation. We can conclude that 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation is not only selective for cellulose C6 carbon but also can react with lignin during TMP oxidation.
2. This study has not allowed us to formally prove that TMP hemicelluloses were oxidized by the 4-acetamido-TEMPO-mediated system. However, an easier component extraction or dissolution indicates a fibre structural modification. Moreover, the extracted material mainly composed of holocellulose presented very high carboxylic group content. Thus, it was indirectly proven that hemicelluloses could potentially be affected by TMP 4-acetamido-TEMPO oxidation.
3. 4-Acetamido-TEMPO-mediated oxidation affects fibre structures, according to the TGA analysis, and allowed an easier extraction of wood components. In addition, the oxidation increases the lignin acid-soluble fraction.
4. The differences in mass yield between bleached and oxidized TMP confirmed that the use of sodium hypochlorite as a co-oxidant in 4-acetamido-TEMPO oxidation,

instead of as a bleaching agent, avoided the removal of wood components, which was probably induced by reaction kinetics.

## 5.8 Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## 5.9 References cited

- Beatson, R. P. (1992). "Determination of sulfonate groups and total sulfur," in: *Methods in Lignin Chemistry*, S. Y. Lin, D. W. Dence (eds), Springer Series in Wood Science, Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7\\_33](https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_33)
- Britto, D. and Assis, O.B.G. (2009). "Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms," *Thermochim. Acta* 494(1-2), 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.028>
- Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., and Isogai, A. (2010). "Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose," *Polym. Degrad. Stab.* 95(9), 1502-1508. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.015>
- Isogai, A. and Kato, Y. (1998). "Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation," *Cellulose* 5(3), 153-164. <https://doi.org/10.1023/A:10092086>
- Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H. (2011). "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers," *Nanoscale* 3(1), 71-85. <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>
- Istone, W.K. (1995) X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In: Connors, T.E., and Banerjee, S. (eds) *Surface Analysis of Paper*. West Nyack, New York, pp 235-268
- Johansson, L.-S., Campbell, J.M., Koljonen, K., and Stenius, P. (1999). "Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS," *Appl. Surf. Sci.* 144-145(1), 92-95.

- Johnson, R. K., Zink-Sharp, A., Rennekar, S. H., and Glasser, W. G. (2008). "A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix," *Cellulose* 16(2), 227-238. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9269-6>
- Kitaoka, T., Isogai, A., and Onabe, F. (1999). "Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation," *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 14(4), 279-284 <http://doi.org/10.3183/NPPRJ-1999-14-04-p279-284>
- Korotkova, E., Pranovich, A., Wärma, J., Salmi, T., Murzin, D. Y., and Willför, S. (2015). "Lignin isolation from spruce wood with low concentration aqueous alkali at high temperature and pressure: influence of hot-water pre-extraction," *Green Chem.* 17(11), 5058-5068. <https://doi.org/10.1039/c5gc01341k>
- Ma, P., Law, K.-N., and Daneault, C. (2009). "Influence of oxidation on intrinsic fiber strength," *Cellul. Chem. Technol.* 43(9-10), 387-392.
- Ma, P., Fu, S., Zhai, H., Law, K., and Daneault, C. (2012). "Influence of TEMPO-mediated oxidation on the lignin of thermomechanical pulp," *Bioresour. Technol.* 118(1), 607-610.
- Ma, P. and Zhai, H. (2013). "Selective TEMPO-mediated oxidation of thermomechanical pulp," *BioResources* 8(3), 4396-4405. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2015.e00038>
- Myja, D., Loranger, E., and Lanouette, R. (2018). "TEMPO mediated oxidation optimization on thermomechanical pulp for paper reinforcement and nanomaterial film production" *BioResources* 13(2), 4075-4092. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.4075-4092>
- Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Henderson, G.S., Ho, R., Dalby, K.N., Huang, Y., and Yan, Z. (2011). "Bridging, non-bridging and free (O<sup>2-</sup>) oxygen in Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses: An Z-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study" *J. Non-Cryst. Solids* 357(1), 170-180. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.031>

Okita, Y., Saito, T., and Isogai, A. (2009). "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp," *Holzforschung* 63(5), 529-535.  
<https://doi.org/10.1515/hf.2009.096>

Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., and Isogai, A. (2007). "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules* 8(8), 2485-2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>

Saito, T., Okita, Y., Nge, T. T., Sugiyama, J., and Isogai, A. (2006). "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products," *Carbohydr. Polym.* 65(4), 435-440.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.034>

Sakakibara, C. N., Sierakowski, M. R., Lucyszyn, N., and de Freitas, R. A. (2016). "TEMPO-mediated oxidation on galactomannan: Gal/Man ratio and chain flexibility dependence," *Carbohydr. Polym.* 153(1), 371-378.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.114>

## **Chapitre 6 - Article scientifique III : Application de la pâte thermomécanique aTEMPO oxydée dans le cadre du renfort papetier et de la rétention de charge minérale**

### **6.1 Avant-propos**

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « 4-acetamido-TEMPO oxidized thermomechanical pulp effect on paper properties and on clay retention ». L'article permet d'optimiser la composition d'un mélange de pâte non oxydée, faiblement oxydée et fortement oxydée pour une application papetière avec une étude de rétention de charge. L'article a été accepté pour publication dans BioRessources en mai 2019.

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

David Myja, M.Sc.A.

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR  
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [david.myja@uqtr.ca](mailto:david.myja@uqtr.ca)

Éric Loranger, Ph.D., co-directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [eric.loranger1@uqtr.ca](mailto:eric.loranger1@uqtr.ca)

Robert Lanouette, Ph.D., directeur de thèse

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [robert.lanouette@uqtr.ca](mailto:robert.lanouette@uqtr.ca)



Contribution des auteurs : M. Myja est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences et a rédigé l'article. M. Loranger, co-directeur de la thèse, et M. Lanouette, directeur de la thèse, ont également participé à la rédaction de l'article.

## 6.2 Résumé

La pâte oxydée au aTEMPO a été étudiée dans le cadre du renfort papetier de deux façons différentes. Le papier était produit soit exclusivement de pâte faiblement oxydée soit de la pâte fortement oxydée était ajoutée à de la pâte non traitée. Les différents niveaux d'oxydation de la pâte (non-oxydée, faiblement oxydée et fortement oxydée) pouvant apporter des avantages particuliers à la fabrication de papier, l'objectif de cette étude a été de déterminer le ratio optimal de ces trois types de PTM pour améliorer les propriétés du papier. La rétention de charge minérale étant courante dans l'industrie papetière, nous avons également choisi d'étudier un système de rétention de charges minérales répandu (coagulant et floculant cationiques) pour la pâte thermomécanique avec de la glaise. Un premier plan de mélange par remplissage des espaces a été utilisé pour observer les effets de chaque pâte sur les propriétés du papier. La proportion de pâte non-oxydée (80 mmol de groupements carboxyliques par kg de pâte sèche) a été fixée entre 30 et 100%, celle de pâte faiblement oxydée (280 mmol/kg) de 0 à 70% et celle de pâte fortement oxydée (2750 mmol/kg) de 0 à 50%. Les pâtes non-oxydée et faiblement oxydée apportent globalement les mêmes propriétés au papier alors que la pâte fortement oxydée va permettre une augmentation significative de la résistance à la rupture mais, en contrepartie, des diminutions de l'indice de déchirure et de la blancheur sont observées. L'étude de rétention de charge minérale a été faite en réalisant un plan d'expérience central composite de précision uniforme sur 5 pâtes, une PTM de référence et quatre mélanges, sélectionnées à partir du premier plan d'expérience. Dans l'étude de rétention de charge, 3 facteurs ont été analysés : la quantité de glaise (de 2,13 à 47,87%), de coagulant (0,02 à 0,18%) et de floculant (0,02 à 0,18%). Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un Britt Jar pour déterminer la rétention première passe totale et la rétention première passe de charge. Bien que le mécanisme de rétention n'ait pu être déterminé, la forte quantité de charges négatives à la surface des fibres fortement oxydées a significativement modifié le processus de rétention. Finalement, des feuilles contenant

environ 6,5% et 16% de glaise ont été testées pour comparer les propriétés optiques et mécaniques du papier. Les mélanges contenant de la pâte oxydée et de la glaise permettent d'obtenir un papier avec une résistance à la rupture nettement supérieure comparativement à une pâte non traitée ayant une blancheur similaire. Ce dernier résultat peut être très intéressant pour certaines applications papetières.

### 6.3 Abstract

The study is about TEMPO oxidized pulp used in paper. In this work, we have combined both non-oxidized, low oxidized, and highly oxidized thermomechanical pulps to observe the advantage of each pulp on paper properties. While the low oxidized pulp and non-oxidized pulp are similar in properties, highly oxidized TMP significantly increases tensile resistance and decreases tear strength. However, the brightness was negatively affected. In order to improve the paper optical properties, the use of a conventional mineral filler retention system was studied with clay as filler. The retention mechanism remained mainly unknown, but the high charge induced by the oxidized pulp significantly modified the pulp retention behavior. Moreover, paper made from pulp containing oxidized pulp and clay presented considerably better tensile strength with a loss in tear resistance for the same brightness target, which could be interesting for some paper applications.

### 6.4 Introduction

2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) mediated oxidation was applied on thermomechanical pulp (TMP) for two main objectives. The first one was to improve TMP paper properties. After Kitaoka *et al.* (1999) had observed significant paper properties improvement with a carboxylic group content around 400 mmol/kg, Law *et al.* (2007, 2008) used TEMPO oxidation on TMP long fibers, which allowed an increase in paper strength but a decrease in brightness. The second objective of TEMPO oxidation of thermomechanical pulp was to produce nanofibers. Okita *et al.* (2009) had obtained nanofibers from TMP, such as in the case of more conventional Kraft oxidized pulp, but a higher amount of sodium hypochlorite was needed for the reaction to be efficient. More precisely, in a previous work (Myja *et al.*, 2018) we have found that a significant amount

of lignin (at least 30%) must be removed to produce nanofibers. Le Roux *et al.* (2006) decided to combine these two objectives by blending highly oxidized TMP (carboxylic group content of 1500 mmol/kg) with non-oxidized pulp to produce paper. They have found that an optimum amount of oxidized pulp could significantly increase paper strength. However, this last study did not use low oxidized TMP, which could additionally improve the paper properties. To further investigate the use of TEMPO oxidized pulps used as paper reinforcement, we will study in this work various blends of non-oxidized TMP, low oxidized TMP (carboxylic group content around 280 mmol/kg) and high oxidized TMP (around 2750 mmol/kg). Moreover, Saito and Isogai (2007) and Xhanari *et al.* (2011) have shown interesting effect of the surface carboxylic group, introduced by the TEMPO oxidation, with cationic polymers. In order to determine the true potential of oxidized pulp for high-value paper, we have also added mineral filler retention experiments to assess the retention properties of these pulps. Many researches have been done with different retention system (Gess, 1998) but one of the highest efficiency systems with thermomechanical pulp was shown to be a system with cationic coagulant and cationic flocculent (Hubbe *et al.*, 2009). Therefore, this kind of system was used for the retention analysis of clay, one of the most used filler in papermaking.

## **6.5 Experimental**

### **6.5.1 Material**

The thermomechanical pulp used in this study was a secondary unbleached softwood thermomechanical pulp purchased from Kruger S.E.C. (Trois-Rivières, Canada). Before any experiment, the pulp was further refined in our pilot refiner (Valmet CD300 refining system) to reduce the Canadian Standard Freeness (CSF) from 370 mL to 150 mL. The TEMPO oxidation was made with 4-acetamido-TEMPO purchased from Chemos, sodium hypochlorite from Sigma-Aldrich, sodium bromide and hydrogen peroxide from Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc.. The retention analysis was made using Alcofix 110 (polyDADMAC) as coagulant and Percol 292 (cationic polyacrylamide, C-PAM) as flocculent purchased from BASF. Finally, the mineral filler used was kaolin clay acquired from Kruger S.E.C. (Trois-Rivières).

## 6.5.2 Methods

### 6.5.2.1 4-acetamido-TEMPO oxidation

The TEMPO-mediated oxidation was performed in a 5 L glass reactor at 25°C. The reaction was made on 30 grams of dry pulp disintegrated in deionized water. 4-acetamido-TEMPO and sodium bromide were first dissolved in water then added to the pulp suspension. The total volume was adjusted to 3 L in order to have a consistency of 1%. The pH was then increased and controlled during the reaction to a fixed value of 10. The reaction began when the sodium hypochlorite was first added to the suspension. The sodium hypochlorite was poured with a constant flow for 45 minutes. After 60 minutes, the reaction was stopped by the addition of 100 mL of hydrogen peroxide at 1%. Chemicals amount required to change from low to high oxidation were determined according to our previous research (Myja *et al.*, 2018). Actual values are reported in Table 6.1.

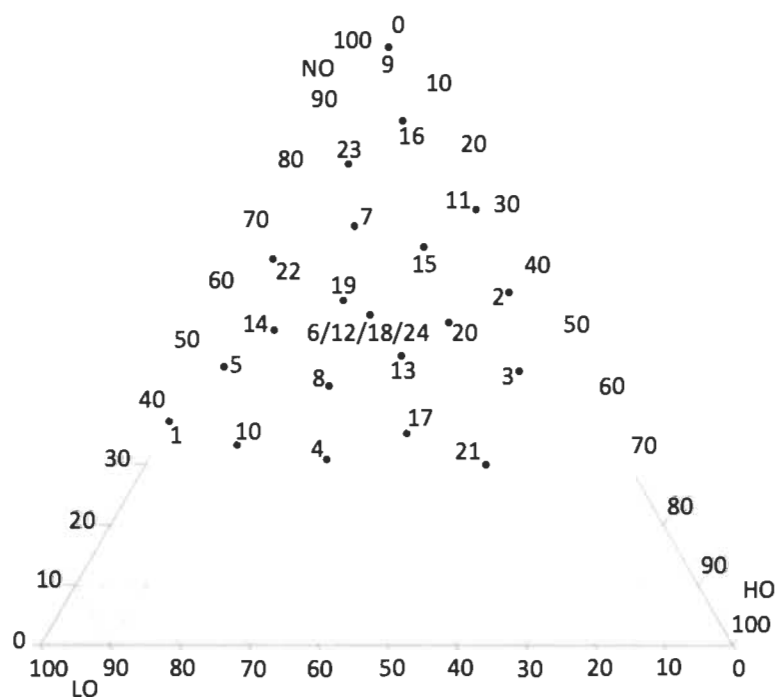
**Table 6.1      aTEMPO-mediated reaction conditions for low and high oxidation**

	Low oxidation	High oxidation
Mass of pulp (g)	30	
pH	10	
4-acetamido-TEMPO (mmol/g)	0,055	0,45
Sodium bromide (mmol/g)	0,238	3,158
Sodium hypochlorite (mmol/g)	3,0	18,0

After the reaction, the pulp was filtered and washed a first time. Considering the large quantity of oxidized pulps needed in this study, TEMPO oxidation was performed many times. In order to have homogenous pulps along the study, all low oxidized pulps were mixed together then washed and filtered a second time. The same procedure was done with highly oxidized pulp.

### 6.5.2.2 First experimental design: paper composition optimization

The first experimental plan in this work was performed to assess the effect of non-oxidized (NO), low oxidized (LO) and highly oxidized (HO) pulps on three paper properties: the tensile index, the tear index and the ISO brightness. However, limits were fixed to define a study field. First, in order to conserve a significant amount of non-oxidized pulp, the lower limit was chosen at 30%. In addition, according to Le Roux *et al.* (2006), a decrease in paper strength was observed when 50% of highly oxidized pulp was introduced in paper. Thus, the high limit of highly oxidized pulp was fixed to 50%. The final mixture design was determined with the JMP Pro 14 software. The design finally contained 24 experiments dispersed in the studied field with 4 central points as observed on the Figure 6.1.



**Figure 6.1 Representation of the mixture design in a ternary diagram**

Experimentally, pulps were mixed together during the pulp disintegration required by the TAPPI T205 sp-02 (2006) handsheets formation standard. Then, the TAPPI T571 om-03 (2006) and TAPPI T220 sp-01 (2001) methods were used to determine tensile and tear index and the ISO brightness.

### 6.5.2.3 Second experimental design: pulp retention analysis

From the first experimental design and the analyzed results, several pulp mixtures were studied to observe each pulp effect on filler retention. Mixes presented a tensile and tear index above 40 N.m/g and 9,5 mN.m<sup>2</sup>/g, usual resistance value for newspaper. In addition, the choice was made to increase non oxidized pulp for economical reason. The retention analysis was performed in a usual Dynamic Drainage Jar (DDJ) or Britt Jar system with a 60-mesh screen at the bottom. First, the pulp was added to the Britt Jar at 0.5% consistency. Then, the stirrer was started, at 1000 rpm, and the mineral filler poured. 20 seconds later, the coagulant was introduced followed by the flocculent after 20 other seconds. Finally, after 20 more seconds, the stirring was stopped, and the suspension started to be recovered. The first 50 mL were discarded and the next 100 mL were filtered on ashless filter (Whatman grade 42). This method reduce polymer relaxation at fiber surface and better represent filler retention in real sheet formation (Oulanti *et al.*, 2009). The filter was initially put overnight in a 100°C oven to determine the total first pass retention then in a 900°C furnace to determine the ash content according to the TAPPI T413 om-93 (1993) standard. From the suspension composition, ash content was considered as clay content.

The second experimental design was determined with the JMP Pro 14 software to observe mineral filler, coagulant and flocculent amounts effect on total first pass retention and filler first pass retention with condition reported in Table 6.2. The experimental design was a uniform precision central composite design leading to 20 experiments with 6 central point.

**Table 6.2 Secondary experimental design factors level**

	a	-	0	+	A
Filler (%)	2,13	10	25	40	47,87
Coagulant (%)	0,02	0,05	0,10	0,15	0,18
Flocculent (%)	0,02	0,05	0,10	0,15	0,18

#### **6.5.2.4 Paper properties with the mineral filler**

To complete the mineral filler retention analysis, tensile index, tear index and ISO brightness were measured for paper containing around 6,5% and 16% of mineral filler. Mineral filler, coagulant and flocculent were added to pulp suspension before making handsheets according to the same procedure as for the previous retention analysis. For these tests, coagulant and flocculent amounts were fixed to 0,10% to keep the same conditions for all mixtures. This value is also in the usual range of use of retention aids (Hubbe *et al.*, 2009). Mineral filler amount added to the suspension was adjusted to achieve the targeted amount of filler in paper handsheets. The paper analysis were made to TAPPI standard, previously given, and the mineral filler content in paper was verified according the also previously given standard. In addition, scanning electron microscopy (SEM) images and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis were done to observe the mineral filler dispersion in paper cross section. Analysis were made with a JEOL-JSM 5500 apparatus. Samples were gold-coated with an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit then images were obtained in secondary electron mode at a beam current of 100  $\mu$ A with an accelerating voltage of 15 kV.

## **6.6 Results and discussion**

### **6.6.1 Pulp composition effect on paper properties**

Results and models obtained with the first experimental plan design are reported in Table 6.3. Models had a good  $R^2$  without significant lack of fit, which means that experiments led to well defined models.

**Table 6.3** Paper properties obtained for the first experimental design tests and resulting models

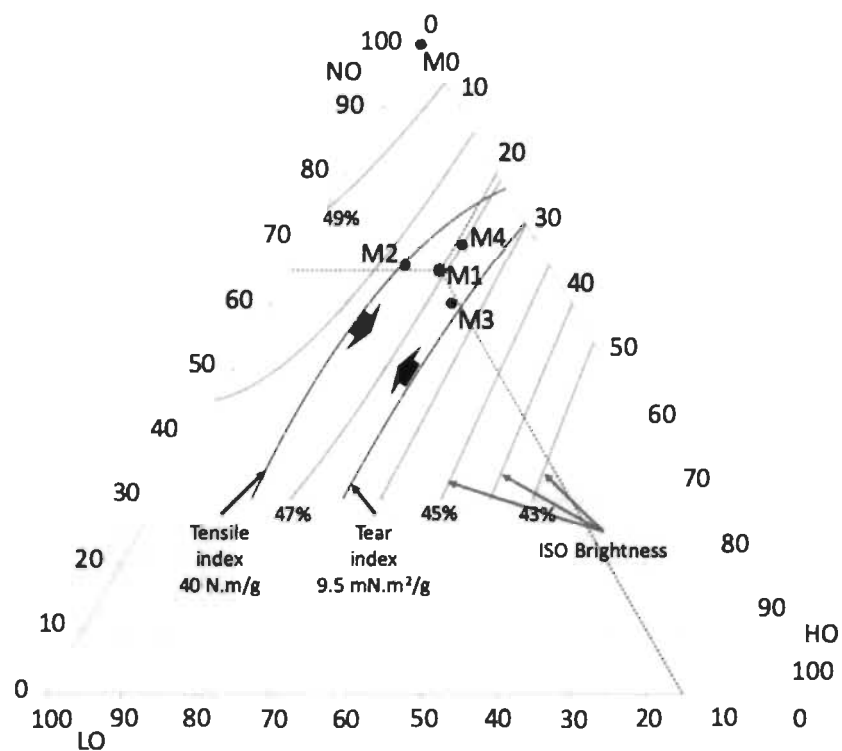
Experimental design results				Models parameters			
Test	Tensile index (N.m/g)	Tear index (mN.m <sup>2</sup> /g)	ISO brightness (%)	Term	Tensile index (N.m/g)	Tear index (mN.m <sup>2</sup> /g)	ISO brightness (%)
1	33,5	11,6	47,2	(NO-30%)/70%	30,3	10,8	49,7
2	42,9	8,3	45,1	LO/70%	31,6	11,2	47,4
3	45,7	6,9	43,4	HO/70%	42,9	3,8	38,4
4	46,2	8,9	46,0	NO*LO	9,8	-0,8	0,5
5	35,6	10,5	48,0	NO*HO	26,3	6,0	3,1
6	42,5	10,2	47,1	LO*HO	43,7	4,0	9,8
7	38,1	10,7	48,0	R <sup>2</sup>	0,97	0,89	0,92
8	42,1	9,6	47,4	Adjusted R <sup>2</sup>	0,96	0,86	0,89
9	30,6	10,3	49,8	SS <sub>model</sub>	566,0	27,9	63,6
10	39,0	10,5	48,0	SS <sub>pure error</sub>	2,7	0,7	1,0
11	42,3	9,5	45,3	SS <sub>lack of fit</sub>	15,3	2,7	4,5
12	41,2	9,3	46,4				
13	45,9	9,4	45,7				
14	37,2	10,6	48,0				
15	42,8	10,0	46,0				
16	34,8	10,9	49,1				
17	49,3	8,8	45,3				
18	43,6	10,2	47,6				
19	41,9	10,4	47,0				
20	46,6	8,9	46,0				
21	48,5	7,2	42,6				
22	34,5	10,1	48,9				
23	35,3	11,4	48,5				
24	42,5	9,5	47,6				

According to these models, non-oxidized and low oxidized pulp had closely the same effect on paper. However, low oxidized pulp was slightly better for mechanical properties while non-oxidized pulp was better for the paper brightness. These observations could be



explained by the small morphological effect of low oxidation on pulp while introduced carboxylic groups increased potential hydrogen bonding as observed by Lianshan *et al.* (2008). The more aggressive oxidation produced high carboxylic group content on the fibers but also decrease their intrinsic strength (Ma *et al.*, 2009). These phenomena are inducing an increase in the tensile index but a tear index decrease. The highly oxidized pulp was also harmful for the brightness. Le Roux *et al.* (2006) had seen the same effect while introducing the highly oxidized pulp in paper. In addition, the combination of low oxidized and highly oxidized pulp had the most beneficial effect on tensile strength. Comparing the tensile strength of non-oxidized/highly oxidized pulp mixtures to low oxidized/highly oxidized pulp mixtures, it was possible to affirm that highly oxidized pulp was better bounded to low oxidized pulp than non-oxidized pulp probably due to carboxylic groups content and an increase of potential hydrogen bond.

To find an optimum composition, we are targeting a tensile index at 40 N.m/g and a tear index at 9.5 mN.m<sup>2</sup>/g, which are usual mechanical resistance of newspaper. These two limits were represented in the mixture ternary diagram on the Figure 6.2. Several brightness values were added to see its evolution. According to the diagram, paper with tensile and tear strength higher than fixed limits could be obtained in a range mainly limited by highly oxidized pulp content from 11.5% to 27.5%. For further analysis, we have chosen an optimum composition with non-oxidized, low oxidized and highly oxidized pulp content respectively of 65%, 15% and 20% (M1 on Figure 6.2). This proportion was selected because it maximizes non-oxidized pulp (easier to produce than oxidized pulps) and other mixtures around this point (M2 to M4) could be obtained for the mineral filler retention analysis. All these mixtures were compared to a pulp composed with only non-oxidized TMP (M0). Exact mixtures compositions are regrouped in Table 6.4.



**Figure 6.2** Paper properties evolution with the paper composition to find an optimum mixture

**Table 6.4** Pulp compositions for the mineral retention analysis

Pulp	NO	LO	HO
M0	100%	0%	0%
M1	65%	15%	20%
M2	66%	19%	15%
M3	60%	16%	24%
M4	69%	10%	21%

### 6.6.2 Effect of pulp composition on mineral filler retention

Total first pass retention and mineral filler first pass retention measured for each experiments of the experimental design for all pulps are reported in Table 6.5.

**Table 6.5 Total and mineral filler first pass retention obtained for each design experiments for all pulps**

	Total first pass retention (%)					Mineral filler first pass retention (%)				
Configuration	M0	M1	M2	M3	M4	M0	M1	M2	M3	M4
----	98	97	93	96	89	94	91	73	91	57
a00	100	88	98	97	97	100	72	77	91	82
---+	100	95	97	97	95	100	84	85	88	78
000	97	88	90	92	88	97	72	73	80	70
0a0	96	92	90	87	89	92	75	72	68	72
++-	100	70	66	80	80	100	47	41	65	61
A00	100	62	57	62	59	100	45	33	43	38
0A0	99	87	94	92	89	100	67	77	80	69
00A	100	88	86	90	90	100	76	64	81	74
000	100	90	89	90	89	100	73	76	81	71
000	97	80	90	90	92	100	58	75	81	73
-++	98	96	95	96	97	100	87	83	89	83
000	99	84	86	87	91	100	65	66	73	73
-+-	100	88	95	96	96	100	63	80	84	79
+--	100	69	72	82	79	99	47	52	70	62
+-	94	50	71	64	80	93	22	48	38	60
+++	100	74	80	85	82	99	54	66	71	66
000	98	82	89	88	88	100	60	73	72	72
00a	100	77	87	87	88	99	47	70	68	69
000	100	80	91	83	88	100	54	75	62	70

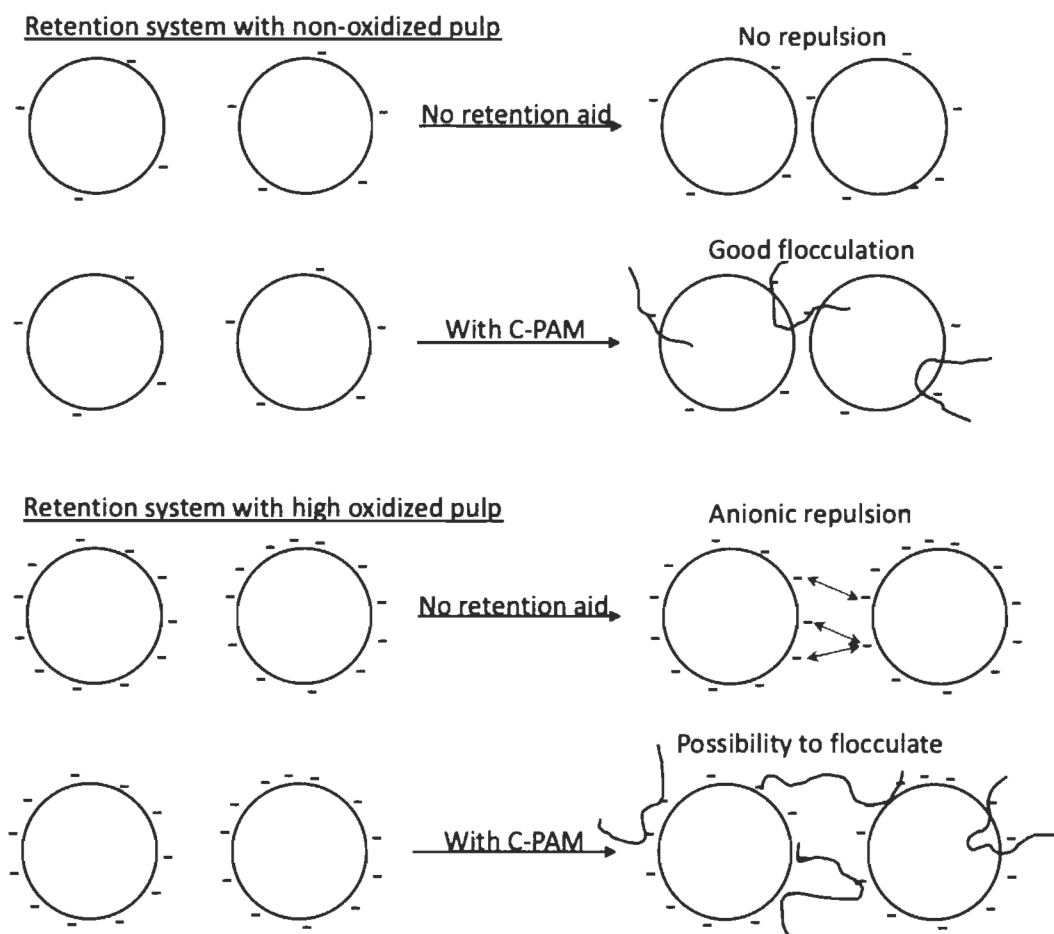
With the experimental setup used, pulp composed with only non-oxidized pulp seemed to retain most of the clay. On the contrary, other pulps first pass retentions change from one experiment to the other. Charges introduced by oxidized pulp had significantly affect the

retention system. The main hypothesis that could be made to explain these results was a negative influence on the flocculation process.

To further understand the retention process, models obtained with a step-by-step method with a p-value of 0,05 were reported in the Table 6.6. First, total first pass retention model for M0 had a bad  $R^2$  due to the very small differences between results in the experimental design. In addition, total and mineral filler first pass retention for M0 were independent of mineral filler added. Thus, no matter the amount of mineral filler, the fiber flocculation was fast and retained completely the clay. On the contrary, retentions for mixtures containing oxidized pulp were significantly affected by the amount of clay introduced. However, the mineral filler content had lower impact on retentions when the pulp mixes contained higher amount of non-oxidized pulp (M4). Carboxylic group content, which induced negatives charge at fiber surface seemed to reduce the fiber flocculation process leading to a lower mineral filler retention. Furthermore, the coagulant amount used had nearly no significant effect for both total and mineral filler first pass retention in mixtures containing oxidized pulps. The coagulant could have two effects in the retention process. The coagulant could complex with anionic trash (as TMP fines) to improve their retention or act as a site-blocker to improve flocculent effect (Hubbe *et al.*, 2009). The fact that no significant effect of coagulant was observed for most pulps could be explained by a very low content of anionic trash in the pulp and/or the high negatives charges at fibers surface. The chosen addition level of coagulant seems to be not enough to saturate the fiber surface negative charges. The flocculent had mainly significant effect for mixtures containing high content of highly oxidized pulp. Another hypothesis could also explain this observation. The high content of anionic charge at fiber surface due to the highly oxidized pulp content induced repulsion between fibers and reduced their abilities to flocculate. Adding a cationic flocculent as allowed creation of bonds between fibers, improving fibers aggregations and then directly increased pulp retention behavior. This hypothesis was schematized on Figure 6.3.

**Table 6.6 Models obtained for total and mineral filler first pass retention for all mixtures**

	Total first pass retention (%)					Mineral filler first pass retention (%)				
Term	M0	M1	M2	M3	M4	M0	M1	M2	M3	M4
Constant	98,8	84,6	89,1	89,1	89,9	99,6	63,0	72,4	73,8	71,7
Mineral Filler (MF)		-12,1	-12,1	-10,1	-9,0		-15,5	-14,3	-14,3	-9,1
Coagulant (Co)	0,8			2,0		2,0				
Flocculent (Fl)	0,5	3,6		2,3		1,0	7,4		4,7	
MF x Co				2,5						
MF x Fl				2,8						
Co x Fl	-1,3					-1,6				
MF <sup>2</sup>		-4,4	-5,2	-3,3	-4,0			-7,0		-4,4
Co <sup>2</sup>						-1,5				
R <sup>2</sup>	0,44	0,80	0,92	0,92	0,87	0,87	0,70	0,84	0,74	0,65
Adjusted R <sup>2</sup>	0,33	0,77	0,92	0,88	0,85	0,84	0,66	0,82	0,71	0,61
SS <sub>model</sub>	0,24	22,18	21,53	16,26	12,02	1,09	37,29	31,24	28,78	12,53
SS <sub>pure error</sub>	0,23	3,99	1,62	0,49	0,61	0,09	11,44	5,80	7,42	4,60
SS <sub>lack of fit</sub>	0,08	1,44	0,14	0,94	1,21	0,06	4,92	0,64	2,81	2,22



**Figure 6.3 Representation of the possible retention system for non-oxidized and highly oxidized pulp with and without cationic flocculent (C-PAM)**

## 6.7 Paper properties with clay

In addition to the retention analysis, it was important to observe the properties of clay containing papers. Tensile index, tear index and ISO brightness of paper produced from pulps M0 to M4 containing around 6,5% and 16% of clay are reported on the Figure 6.4. In general, mixes from oxidized pulp presented a better tensile resistance at a same ash content. Benefits of oxidized pulp remained during paper formation with the addition of clay. The tear resistance was lower for mixes with oxidized pulp at low ash content. However, the tear resistance quickly decreased with the addition of clay for the non-oxidized pulp. For a clay content higher than 15%, paper with oxidized pulps presented a

same or better tear resistance. Finally, the addition of clay seemed to be a good way to counterbalance the harmful effect on brightness observed previously by the addition of oxidized pulp. Indeed, the ISO brightness of papers are significantly higher for pulp with oxidized pulp compared to non-oxidized pulp. One hypothesis to explain these results could be in the sheet formation and related to flocculate formation. It was possible to consider that the high brightness was induced by a higher amount of clay at the paper surface. Therefore, it is supposed that oxidized pulp decreased the mineral filler retention, but that the clay was mainly at paper surface. With non-oxidized pulp, the mineral was well retained but, due to fast flocculation, the clay was also in paper structure, which reduced clay overall beneficial effect on paper brightness. This hypothesis was confirmed with SEM images (Figure 6.5) and EDX analysis (Figure 6.6) on paper from mixes M0 and M3 at low and high filler content.

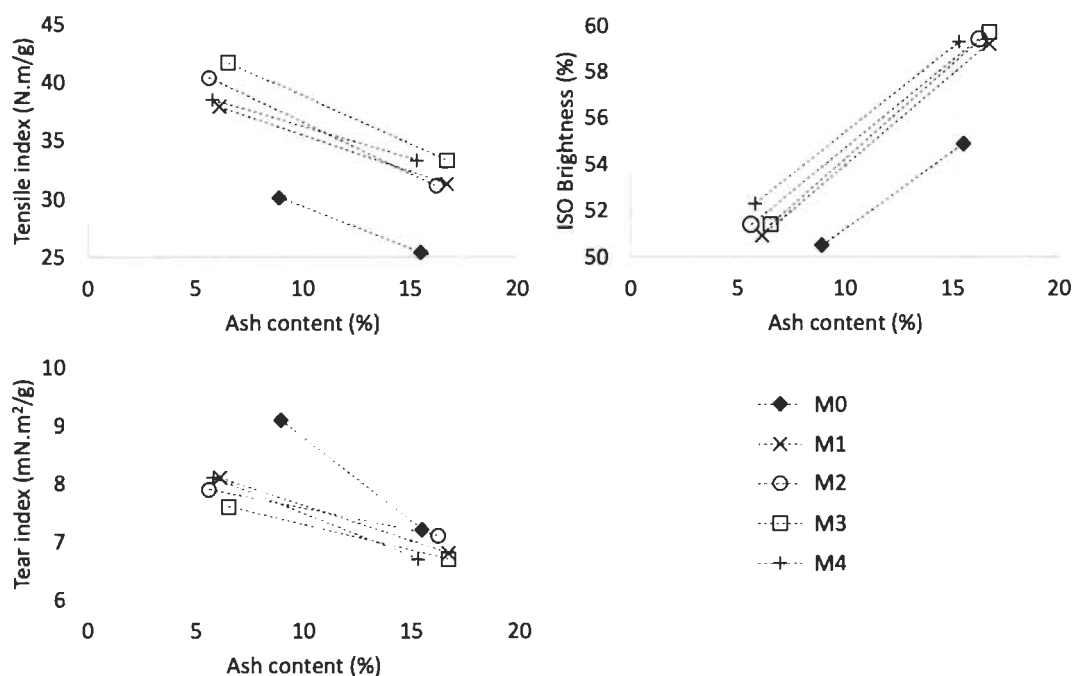
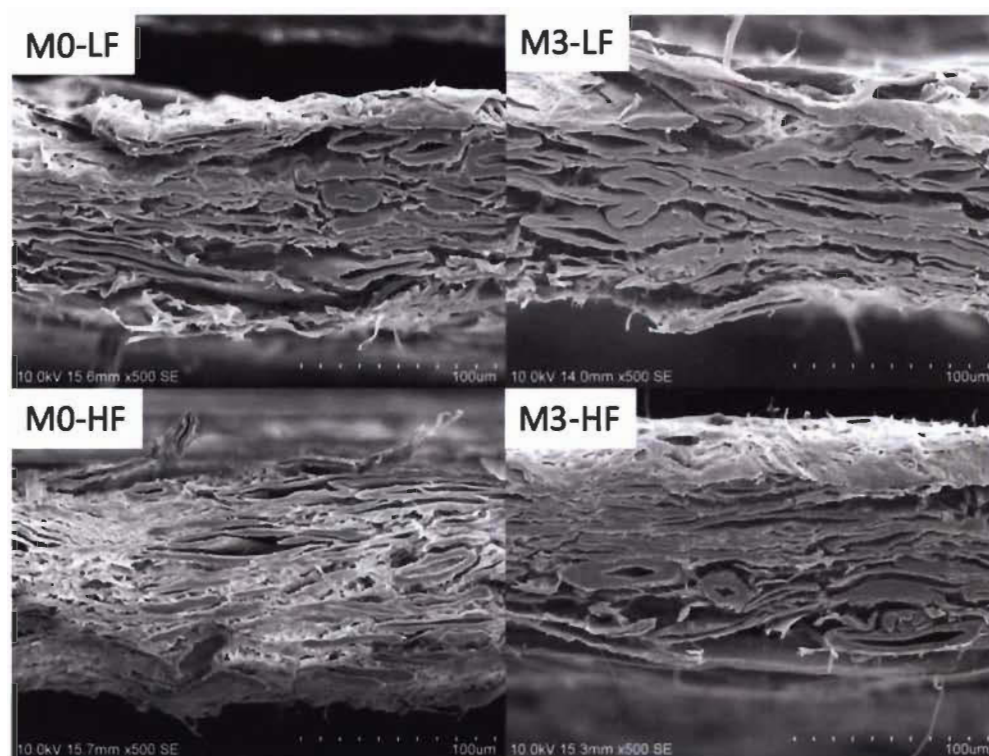


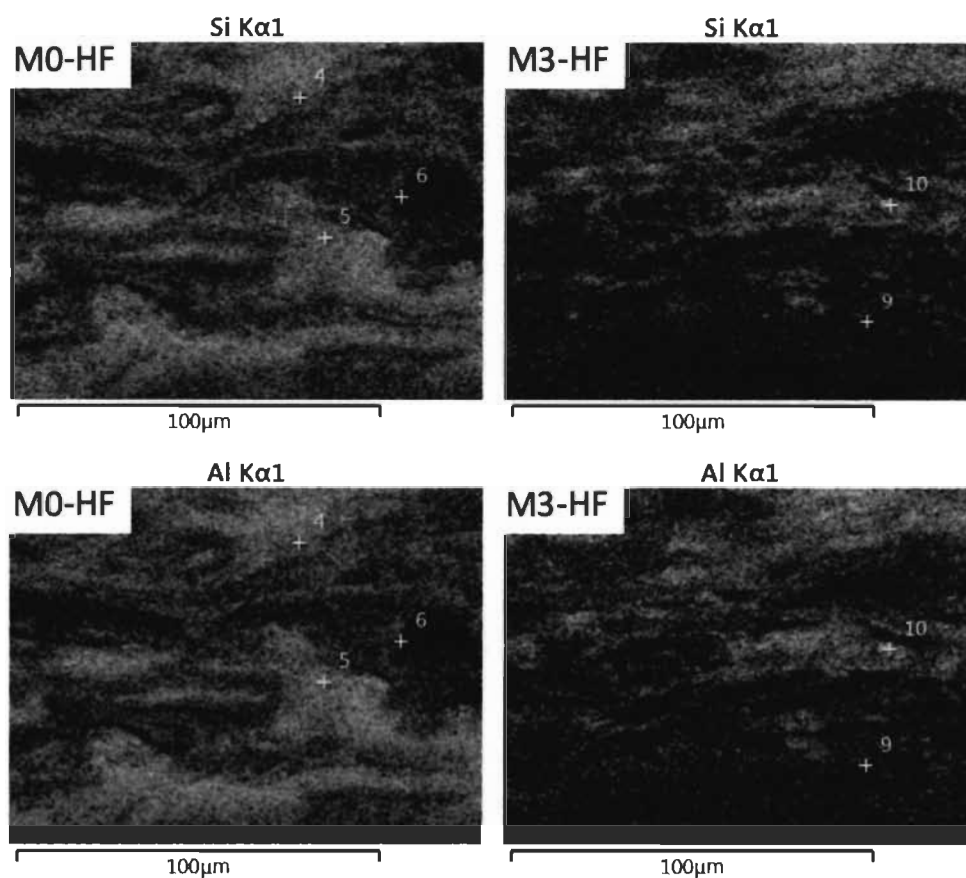
Figure 6.4 Paper properties containing clay



**Figure 6.5 SEM images of cross section sheets from mixes M0 and M3 at low filler content (LF) and high filler content (HF)**

SEM images of sheets cross section as allowed us to observe the clay distribution (bright white areas in images) inside the paper. For paper made only with non-oxidized pulp (M0), the filler was homogeneously distributed in the paper thickness. This phenomenon give a lower impact on paper surface brightness, even at high filler content. On the contrary, mineral filler was mainly concentrated at the paper surface for sheets made with a mix of non-oxidized, low oxidized and highly oxidized pulps. Therefore for such pulps, a high brightness was found on the surface while the inside fiber core was less affected by the fillers. These observations were also confirmed with EDX analysis by a silica and aluminum spectrum, wich are two characteristic elements of clay. As aluminum and silica were observed in the whole thickness for mix M0. In paper from mix M3, these elements were also present in the whole paper but with a higher amount at the paper surface.





**Figure 6.6** Silica and aluminum mapping on cross section of sheets from mixes M0 and M3 at high filler content

To further observe a beneficial effect of using oxidized pulp combined with a retention system of clay, it was possible to compare the mix containing the highest content of oxidized pulp (M3) and low content of clay (6,5%) to the original thermomechanical pulp. Paper properties are reported in Table 6.7. The two compared pulp had closely the same brightness but the use of oxidized pulp with clay allowed a significant increase in tensile index (+36%). However, the tear index drastically decreased (-26%). This showed that depending on the final properties wanted from the final paper, the use of oxidized pulp could be interesting.

**Table 6.7 Paper properties compared between original TMP and a mix containing oxidized pulp (M3) and clay**

	Untreated TMP (Point 9 in Figure 6.1)	M3 with 6,5% of clay
Tensile index (N.m/g)	30,6	41,7
Tear index (mN.m <sup>2</sup> /g)	10,3	7,6
ISO brightness (%)	49,8	51,4

## 6.8 Conclusions

The addition of 4-acetamido-TEMPO oxidized pulp to non-oxidized thermomechanical pulp for paper production was mainly beneficial for tensile resistance. The low oxidized pulp had closely the same effect as the non-oxidized pulp while the highly oxidized pulp significantly increased tensile index but also induced a decrease of tear index and ISO brightness. However, the addition of clay to a pulp containing oxidized pulp allowed, for a same brightness, to significantly increased paper tensile resistance but the tear resistance is still lower. However, the retention system remained mostly unknown. The high charge surface content on the fiber of highly oxidized pulp seem to decrease the global pulp capacity to flocculate and then, decrease the global pulp total first pass retention and mineral filler first pass retention. Further experiments are required to clearly access this phenomenon.

## 6.9 Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## 6.10 References

- Gess, J. M. (1998). Retention of fines and fillers during papermaking. Atlanta: Tappi Press.
- Hubbe, M. A., Nanko, H., and McNeal, M. R. (2009). "Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: a review," *BioResources*, 4(2), 850 - 906.

- Kitaoka, T., Isogai, A., and Onabe, F. (1999). "Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 14(4), 279 - 284.
- Law, K., Daneault, C., and Guimond, R. (2007). "Enhancement of TMP long fibers," *Journal of Pulp and Paper Science*, 33(3), 1 - 5.
- Law, K.-N., Daneault, C., and Guimond, R. (2008). "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp long fibers," *Cellulose Chemistry and Technology*, 42(1), 31 - 36.
- Le Roux, J., Daneault, C., and Chabot, B. (2006). "Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties," *Pulp and Paper Canada*, 107(4), 39 - 41.
- Lianshan, M., Law, K.-N., Daneault, C., and Brouillette, F. (2008). "Effects of Carbonyl Content on the Characteristics of TMP Long Fibers," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3809 - 3812.
- Ma, P., Law, K.-N., and Daneault, C. (2009). "Influence of oxidation on intrinsic fiber strength," *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(9 - 10), 387 - 392.
- Myja, D., Loranger, E., and Lanouette, R. (2018). "TEMPO mediated oxidation optimization on thermomechanical pulp for paper reinforcement and nanomaterial film production," *BioResources*, 13(2), 4075 - 7092.
- Okita, Y., Saito, T., and Isogai, A. (2009). "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp," *Holzforschung*, 63(5), 529 - 535.
- Oulanti, O., Chabot, B., Brouillette, F., and Daneault, C. (2009). "Relaxation phenomenon effect of adsorbed polymer at fibre/water interfaces on the pulp fibre retention process," *Appita*, 62(3), 201 - 207.
- Saito, T., and Isogai, A. (2007). "Wet strength improvement of TEMPO-oxidized cellulose sheets prepared with cationic polymers," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(3), 773 - 780.
- TAPPI T205 sp-02 (2006). "Forming handsheets for physical tests of pulp," TAPPI Press, Atlanta, GA.
- TAPPI T220 sp-01 (2001). "Physical testing of pulp handsheets," TAPPI Press, Atlanta, GA.

TAPPIT413 om-93 (1993). "Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C," TAPPI Press, Atlanta, GA.

TAPPI T571 om-03 (2006). "Diffuse brightness of paper and paperboard (d/0)," TAPPI Press, Atlanta, GA.

Xhanari, K., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Paso, K., and Stenius, P. (2011). "Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants," *Cellulose*, 18(2), 257-270.

## **Chapitre 7 - Article scientifique IV : Étude de l'oxydation aTEMPO à l'échelle semi-industrielle**

### **7.1 Avant-propos**

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation of wood chips and thermomechanical pulp in large scale ». L'article présente les premiers essais de l'oxydation aTEMPO à l'échelle semi-industrielle dans le processus de production de la pâte thermomécanique. Les résultats de l'article ont été acceptés pour présentation à la conférence FMPRS à Norrköping (Suède, avril 2019) et est en évaluation pour publication dans Industrial & Engineering Chemistry Research en mai 2019.

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

David Myja, M.Sc.A.

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR  
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [david.myja@uqtr.ca](mailto:david.myja@uqtr.ca)

Éric Loranger, Ph.D., co-directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [eric.loranger1@uqtr.ca](mailto:eric.loranger1@uqtr.ca)

Robert Lanouette, Ph.D., directeur de thèse

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,  
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,  
G9A 5H7

Courriel : [robert.lanouette@uqtr.ca](mailto:robert.lanouette@uqtr.ca)

Contribution des auteurs : M. Myja est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences et a rédigé l'article. M. Loranger, co-directeur de la thèse, et M. Lanouette, directeur de la thèse, ont également participé à la rédaction de l'article.

## 7.2 Résumé

L'oxydation aTEMPO a principalement été étudiée à l'échelle du laboratoire. Pour utiliser l'oxydation aTEMPO dans une usine de production de pâte thermomécanique, il faut déterminer l'étape à laquelle l'oxydation doit être préférentiellement implantée. Cette étude a donc été effectuée dans le but d'observer les effets de l'oxydation aTEMPO à différents stades du procédé de fabrication de la PTM. Pour répondre à cet objectif, l'oxydation a été appliquée sur :

- Des copeaux de bois mou au niveau de l'imprégneur
- Des copeaux de bois mou dans un réacteur batch
- Une PTM primaire de bois mou au sein même du raffineur
- Une PTM primaire de bois mou dans un réacteur à haute consistance
- Une PTM primaire de bois mou dans un réacteur batch

Les copeaux et pâtes oxydées ont ensuite été raffinés à différents entrefers allant de 0,15 à 1,00 mm. Un raffinage des copeaux et de la PTM a également été effectué comme référence pour les analyses. Le traitement aTEMPO des copeaux de bois a entraîné une modification des propriétés mécaniques et optiques du papier produit selon les normes TAPPI. Le traitement présentant le meilleur potentiel pour la production de papier et le traitement à haute consistance permettant un gain énergétique important. Cependant, les propriétés optiques étaient gravement affectées et ne pouvaient pas être totalement récupérées par un blanchiment classique au peroxyde d'hydrogène avec prétraitement des métaux. La pâte obtenue lors du traitement aTEMPO de la PTM dans un réacteur batch présentait plus de 1500 mmol/kg de groupements carboxyliques. Le raffineur a donc été utilisé comme appareil de dispersion et de production de nanofibres dans la pâte. Pour cette application, le raffineur semblait être un système de dispersion à haute efficacité permettant de produire une quantité importante de nanofibres avec une faible consommation d'énergie par rapport à d'autres systèmes de dispersion.

### 7.3 Abstract

The aTEMPO-mediated oxidation was mainly studied in laboratory scale and need to be scale-up for any future industrial implantation. With this objective, the oxidation was applied at several steps in a thermomechanical pulp production system. Softwood chips were impregnated with an aTEMPO mixture or treated in batch before refining, leading to a modification of pulp mechanical and optical properties. The aTEMPO oxidation was also studied on softwood pulp with a usual batch oxidation, a high consistency treatment or by replacing the diluting water by an aTEMPO oxidation medium during the secondary refining. Pulp from high consistency oxidation presented a significant energy potential gain. However, optical properties were severely affected and could not be totally recovered by a conventional hydrogen peroxide bleaching. The refiner was also used as a nanofiber producing apparatus for pulps with carboxylic group content higher than 1500 mmol/kg. For this application, the refiner appeared to be a high efficiency dispersion system to produce significant amounts of nanofibers at low energy consumption.

### 7.4 Introduction

The 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, sodium bromide and sodium hypochlorite (TEMPO/NaBr/NaOCl) system is a well know oxidation (Nooy *et al.*, 1995) which has gained interest in the last years (Pierre *et al.*, 2017). This oxidation system was first used on cellulose and chitin (Chang and Robyt, 1996) but it is nowadays applied to other materials like thermomechanical pulp (TMP) (Ma and Zhai, 2013) or non-wood resources (Puangsin *et al.*, 2013). The aTEMPO-mediated oxidation is used for several applications as paper reinforcement (Law *et al.*, 2008) or nanofibers production (Zhou *et al.*, 2018) with their large field of use (Bideau *et al.*, 2016; Lin and Dufresne, 2014). Several oxidation parameters were studied along the years (Saito and Isogai, 2004; Iwamoto *et al.*, 2010) and we already optimized reaction conditions on TMP at lab scale oxidation (Myja *et al.*, 2018). To further analyze oxidized pulp production using the aTEMPO system, it was necessary to study the reaction scaling-up. Paquin *et al.* (2013) have developed a sonoreactor to treat around half a kilogram of pulp at a time. However, to use this

technology into an actual industrial production, new equipment must be implemented into the industrial plant.

In this work, we were looking to introduce the 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation at different stage of a usual thermomechanical pulp production plant. We used the oxidation mixture to impregnate wood chips before primary refining. We also replaced water during secondary refining by the reaction medium. We studied chips and primary pulp pretreatment too, in a large-scale batch or at high consistency on primary pulp. All those treatments were compared to classical refining of wood chips and primary pulp.

## **7.5 Experimental**

### **7.5.1 Material**

In this work, we treated two different raw materials. Softwood chips were purchased from Kruger S.E.C. (Trois-Rivières, Canada) and primary softwood thermomechanical pulp from White Birch/Papier Masson (Gatineau, Canada). 4-acetamido-TEMPO, sodium bromide and sodium hypochlorite were used as received respectively from Chemos, Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. and Sigma-Aldrich. Other chemicals were used for conventional hydrogen peroxide bleaching experiments. Hydrogen peroxide and sodium hydroxide were purchased from Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. while sodium silicate and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) were purchased from Sigma-Aldrich.

The refiner used in this work was a Valmet CD300 pilot refiner with a 12 inches single disc. Refining were made under atmospheric conditions with a 1 L/min fluid flow.

### **7.5.2 Methods**

#### **7.5.2.1 Softwood chips treatments**

Softwood chips were refined according to three different procedures to observe two ways of oxidation implementation. The first chips treatment was a regular primary refining at 1,0 mm disc gap previously impregnated with water at 90°C. This pulp was called C1



from now on in this manuscript. A secondary refining of C1 was made at 0,60, 0,50, 0,40 and 0,30 mm disc gap leading respectively to pulp C2-1 to C2-4. The second chips refining leading to pulp TC1 was the same as for C1 but instead of an impregnation with water, the aTEMPO oxidation mixture was used. Chemicals amount used to make this solution were determined according to previous optimization done by Myja *et al.* (2018) and are reported in Table 7.1. The secondary refining of TC1 was done with exactly the same conditions as for C1 and gave pulp TC2-1 to TC2-4. A last set of trial was performed using dislocated chips, oxidized in a large batch with the same elements as described in Myja *et al.* (2018) work. Table 7.1 regroups the chemicals amount for the reaction. After this treatment, chips were refined at 1,0, 0,70 and 0,15 mm disc gap. Obtained pulps were called BTC-1 to BTC-3. After each refining, pulps were washed, filtrated and stored at 6°C until analysis.

**Table 7.1 Survey of softwood chips pretreatment and refining conditions**

Pulp name	Raw material	Pretreatment	Impregnation	Disc gap (mm)
C1	Softwood chip	/	Water	1,0
TC1	Softwood chip	/	aTEMPO mixture <sup>a</sup> aTEMPO: 0,45 mmol/g NaBr: 3,158 mmol/g NaOCl: 18 mmol/g	1,0
C2-1	C1	/	/	0,60
C2-2				0,50
C2-3				0,40
C2-4				0,30
TC2-1	TC1	/	/	0,50
TC2-2				0,40
TC2-3				0,30
TC2-4				0,20
BTC-1	Softwood chip	aTEMPO oxidation <sup>a</sup> aTEMPO: 0,45 mmol/g NaBr: 3,158 mmol/g NaOCl: 18 mmol/g	/	1,0
BTC-2				0,70
BTC-3				0,15

<sup>a</sup> Conditions determined by previous research (Myja *et al.*, 2018)

### 7.5.2.2 Softwood thermomechanical pulp treatments

Directly on a commercial softwood primary pulp, four different treatments were done. At the beginning, a usual secondary refining was done on the pulp at 0,60, 0,50, 0,45, 0,40, 0,35 and 0,30 mm disc gap. Resulting pulps were respectively named P-1 to P-6. To get pulp TP-1 to TP-7, the water used during the refining was replaced by a aTEMPO mixture. Chemicals amount was the same as used for chips, but the sodium hypochlorite quantity was adapted to maintain aTEMPO and NaBr amount with a 1 L/min flow during the refining. Exact chemicals amounts are reported in Table 7.2. As for the softwood chips, a aTEMPO oxidation pretreatment was also carried on primary TMP softwood pulp with the same condition. Disc gap were fixed at 1,0, 0,50 and 0,15 leading to pulp BTP-1 to BTP-3. For the last set of trials, a high consistency (25%) pretreatment was done on regular thermomechanical pulp before a secondary refining. aTEMPO and sodium bromide amounts were the same as for the other treatments and the sodium hypochlorite quantity was fixed to get the 25% final consistency. The refining was performed at 1,00, 0,50, 0,40, 0,30 and 0,25 mm disc gap to have pulps HCTP-1 to HCTP-5. As made previously, all pulps were washed, filtrated and stored at 6°C until analysis.

**Table 7.2 Survey of softwood pulp pretreatment and refining conditions**

Pulp name	Pretreatment	Fluid used while refining	Disc gap (mm)
P-1	/	Water	0,60
P-2			0,50
P-3			0,45
P-4			0,40
TP-1	/	<u>aTEMPO mixture<sup>c</sup></u>	0,50
TP-2		aTEMPO: 0,45 mmol/g	0,40
TP-3		NaBr: 3,158 mmol/g	0,30
TP-4		NaOCl: 2,6 mmol/g	0,20
HCTP-1	<u>High consistency</u>	Water	1,00
HCTP-2	<u>aTEMPO oxidation<sup>a</sup></u>		0,50
HCTP-3	aTEMPO: 0,45 mmol/g		0,40
HCTP-4	NaBr: 3,158 mmol/g		0,30
HCTP-5	NaOCl: 3,81 mmol/g		0,25
BTP-1	<u>aTEMPO oxidation<sup>b</sup></u>	Water	1,00
BTP-2	aTEMPO: 0,45 mmol/g		0,50
BTP-3	NaBr: 3,158 mmol/g NaOCl: 18 mmol/g		0,15 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Conditions adapted to get a 25% final consistency

<sup>b</sup> Conditions determined by previous research (Myja *et al.*, 2018)

<sup>c</sup> Mix conditions adapted to conserve 1 L/min flow

<sup>d</sup> Flow increased to avoid pulp blocking between discs

### 7.5.2.3 Pulp analysis

On each pulp, in addition to the specific energy measured during the refining, the Canadian Standard Freeness (CSF), the weight-weighted fiber length and the length-weighted percent fines were measured. The CSF was determined according to the TAPPI T227 om-99 (1999) standard. Fiber length and percent fines were determined with a L&W Fiber Tester Plus according to the TAPPI T232 cm-01 (2001) standard.

Pulps from primary chips refining were also screened with a MasterScreen Pulmac system according to the TAPPI T274 sp-08 (2013) method. Screen plate with 0,010 mm (0,004 inch) slot sizes was used to retain only biggest shives of 3 grams of dry pulp per test.

The carboxylic groups content was also measured on pulps or shives, recovered after the Pulmac screening, with the Beatson (1992) method. It consisted in a conductimetric titration with sodium hydroxide at 0,1 M. Before titration, pulps were protonated twice with hydrochloric acid at 0,1 M for 45 minutes. After washing and filtration, the protonated pulp was dispersed in sodium chloride salted water at  $10^{-3}$  M. Finally, 10 mL of 0,1 M hydrochloric acid was added to the suspension just before titration in order to have the titration specific curve and so, determine the carboxylic group content. In a whole pulp, the fiber carboxylic group content could be calculated with the shive percent, pulp carboxylic group content and shive carboxylic group content according to the equation (7.1).

$$FCGC = \frac{PCGC - SP \cdot SCGC}{1 - SP} \quad (7.1)$$

With:

- FCGC: Fiber carboxylic group content (mmol/kg)
- PCGC: Pulp carboxylic group content (mmol/kg)
- SCGC: Shive carboxylic group content (mmol/kg)
- SP: Shive percent (%)

Each non-oxidized or oxidized pulp, with a carboxylic group content under 1500 mmol/kg, which were obtained after a secondary refining were used to make paper sheets. Handsheets were prepared according to the TAPPI T205 sp-02 (2006) standard. On all handsheets, ISO brightness, tensile index and tear index were measured according to TAPPI T571 om-03 (2006) or TAPPI T220 sp-01 (2001) methods. On oxidized pulp with a carboxylic group content higher than 1500 mmol/kg, a centrifugation was made at 15 000 rotation per minute for 20 minutes with a Sorvall ST16 Centrifuge. This has allowed us to determine the nanofiber percent in the oxidized pulp.

#### 7.5.2.4 Hydrogen peroxide pulp bleaching

In order to evaluate pulp behavior to bleaching with or without aTEMPO treatment, a hydrogen peroxide bleaching was performed on selected pulp. First, DTPA pretreatment were made on 25 g of dry pulp at 3% consistency, 60°C, during 15 minutes with a 0,30 % DTPA load. After pulp washing and filtration, the bleaching was performed at 12% consistency, 70°C, during 3 hours with sodium silicate, sodium hydroxide and hydrogen peroxide respectively at 3,0%, 3,7% and 5,0% loads. Finally, pulp brightness and yellowness (b\*) were measured on 4 grams handsheets. These values were compared to initial pulp optical properties measured on 4 grams handsheets.

#### 7.5.2.5 IKA dispersion

To further investigate the refiner behavior for defibrillation and nanofiber production, nanofiber percent in pulps were compared to the same pulp dispersed by a colloid milling apparatus (MK 2000/4) from IKA Works, Inc.. Dispersion conditions were determined according to Loranger *et al.* (2012) laboratory optimal conditions. The rotor-stator gap was fixed to 0,042 mm, the consistency was at 2%, the recycling flow rate at 200 mL/min and the pH around 7. IKA energy consumption during the dispersion was noted to compare with refining specific energy.

### 7.6 Results and discussion

#### 7.6.1 Primary refining of softwood chips

The comparison of C1 and TC1 results in Table 7.3 did not shown a significant effect when water was replaced by the aTEMPO mixture in chips impregnation. Indeed, at the same disc gap, the refining specific energy was closely the same and only slight variation were observed on freeness, fiber length and fines and shives percent. The main difference appeared on the carboxylic content which is showing that the aTEMPO reaction did occurred on chips, but the oxidation effect was too small to significantly impact the refining and fibers. A potential reason of the oxidation low effect were reaction time and fiber accessibility. Researches based on aTEMPO oxidation of pulp (Saito and Isogai,

2004; Iwamoto *et al.*, 2010) had studied the reaction time in hours. In this experimentation, aTEMPO mixture was applied on chips during only a few minutes from impregnation to refining then washing. The potential reaction time was clearly too small to get a significant chip oxidation.

**Table 7.3 Properties of pulps after primary refining**

Pulp	Specific energy	Freeness	Fiber length (ww)	Fines content (lw)	Shives content	Carboxylic group content		
						Pulp	Shive	Fiber <sup>a</sup>
	MJ/kg	mL	mm	%	%	mmol/kg		
C1	2,27	715	2,21	61,0	24,1	120	41	145
TC1	2,43	702	2,25	61,8	27,1	220	45	285
BTC-1	1,13	425	1,11	69,5	47,5	545	89	958
BTC-2	2,19	297	1,21	71,0	40,9	605	69	977
BTC-3	4,27	217	1,62	64,3	21,2	675	58	841
<sup>a</sup> Calculated according equation (7.1)								

To further investigate the oxidation time on chips, softwood chips were treated with aTEMPO system in batch for one hour. Pulp carboxylic group content values of BTC-1 (Table 7.3) was significantly higher than C1 or TC1 values. With this observation, it was possible to assess that the reaction time to produce TC1 pulp was much too short to observe any oxidation effect. However, the pulp carboxylic group content for BTC-1 (545 mmol/kg) was significantly lower than the carboxylic content calculated with model from Myja *et al.* (2018) on thermomechanical pulp ( $\approx 2000$  mmol/kg) with the same reaction conditions. Therefore, it was possible to affirm that fiber surface accessibility for reaction in chips had also a significant effect on aTEMPO oxidation efficiency.

When BTC-1 and C1 or TC1 pulps are compared, it is possible to observe the oxidation effect on chips refining. These three pulps were refined with the same conditions but the specific energy leading to BTC-1 was significantly lower. According to Li *et al.* (2011), chip properties could change the refining intensity. Therefore, the aTEMPO oxidation, which is a surface treatment, has changed chips properties, inducing a decrease of refining intensity. Fiber length, which is not affected by aTEMPO treatment according to Lianshan

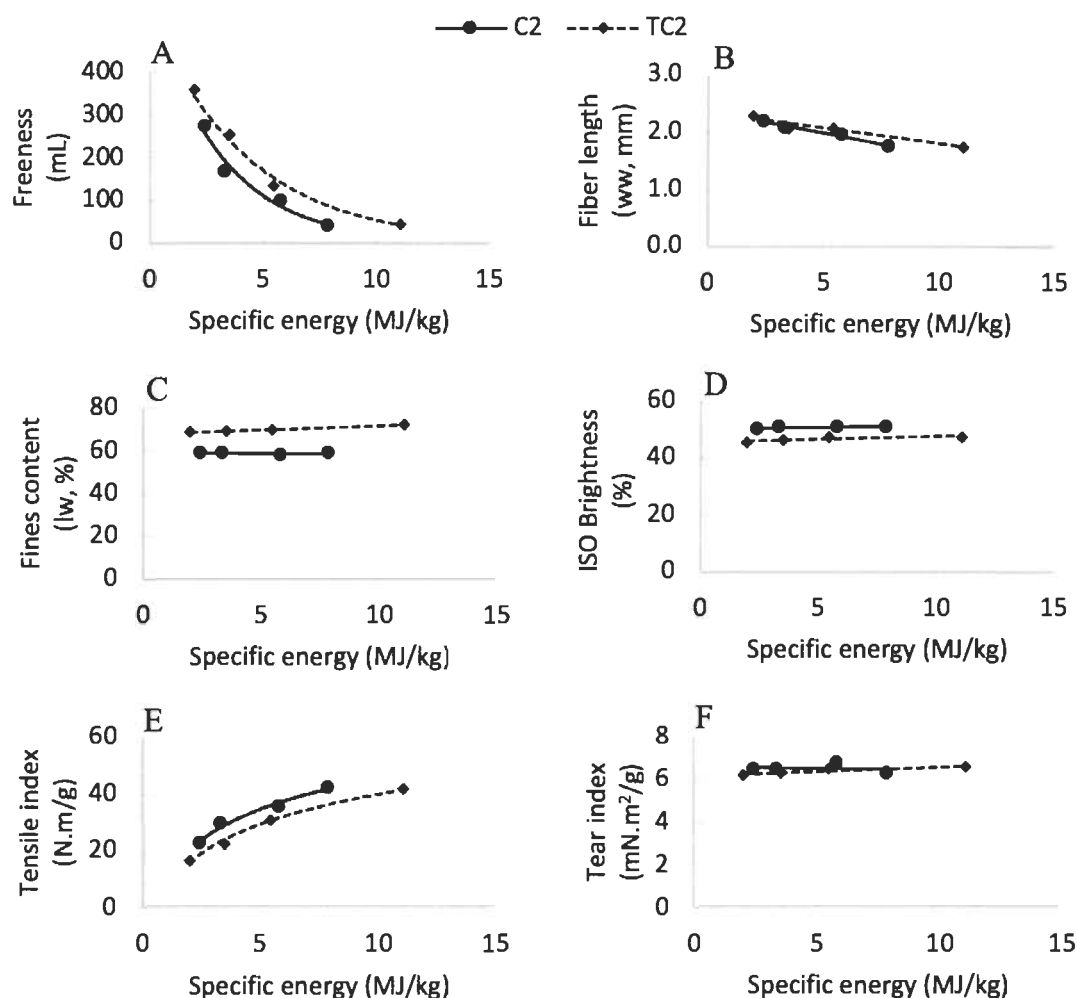
*et al.* (2008), was smaller for BTC-1 compared to C1 and TC1 while fines and shives content increased. In addition, fiber carboxylic content was higher for BTC-1, thus showing that the refining mainly defibrillated small oxidized fibers of the chips surface and leave a high amount of non-oxidized shives.

Decreasing disc gap in batch treated chip refining naturally increased the specific energy and decreased freeness and shives. Pulp carboxylic group content increased with the specific energy because of the increase of exposed surface. However, fiber carboxylic group content decreased induced by an increase of long non-oxidized fiber in pulp leading also to an increase of fiber length.

To conclude on chips treatment, the oxidation as only a small impact by chips impregnation mostly explained by the low reaction time. The batch reaction had significantly more impact but fiber accessibility in chips did not allow a treatment as effective as in pulp oxidation. However, refining batch treated chips modify the properties of primary pulp produced compared to the refining of non-treated chips with the same refining conditions.

### **7.6.2 Secondary refining of a primary pulp from softwood chips**

A secondary refining was made on C1 and TC1 pulps, leading respectively to C2 and TC2 pulps, to determine if the chips treatment had an effect on final secondary pulp or paper. On the Figure 7.1, pulps properties (freeness, weight-weighted fiber length and percent fines) and paper physical properties (ISO brightness, tensile index and tear index) from C1 and TC1 refining were compared at several specific energy.



**Figure 7.1** Evolution of freeness (A), weight-weighted fiber length (B), length-weighted percent fines (C), ISO brightness (D), tensile index (E) and tear index (F) according to specific energy used for the secondary refining of primary pulp of water impregnated (C2) or aTEMPO impregnated (TC2) softwood chips

Pulps properties evolution were globally the same for the two pulps, but at a same specific energy, freeness, fiber length and percent fines were a bit higher for TC2. These observations were the same that we have made on the primary pulp. Handsheets physical properties had also quite the same evolution. However, brightness and tensile index were lower for TC2 at a same specific energy. Freeness and tensile index variation from C2 to TC2 could be explained by a modification of the refining effect induced by a change in the fiber morphology. Indeed, Lianshan *et al.* (2008) had observed an effect of the



aTEMPO oxidation on the fiber curl and kink index. The decrease in brightness could be explained by the aTEMPO mixture pH. During a aTEMPO oxidation, the pH is usually controlled at 10,5, but during the chips impregnation the pH could not be controlled, and the mixture was at an initial pH around 13,3. At this pH, an alkaline darkening will most certainly occur and decrease the paper brightness. To further investigate this phenomenon, results from pulps C2-2 and TC2-3 hydrogen peroxide bleaching were reported in Table 7.4.

**Table 7.4 Effect of hydrogen peroxide bleaching on optical properties of two secondary pulp from chips**

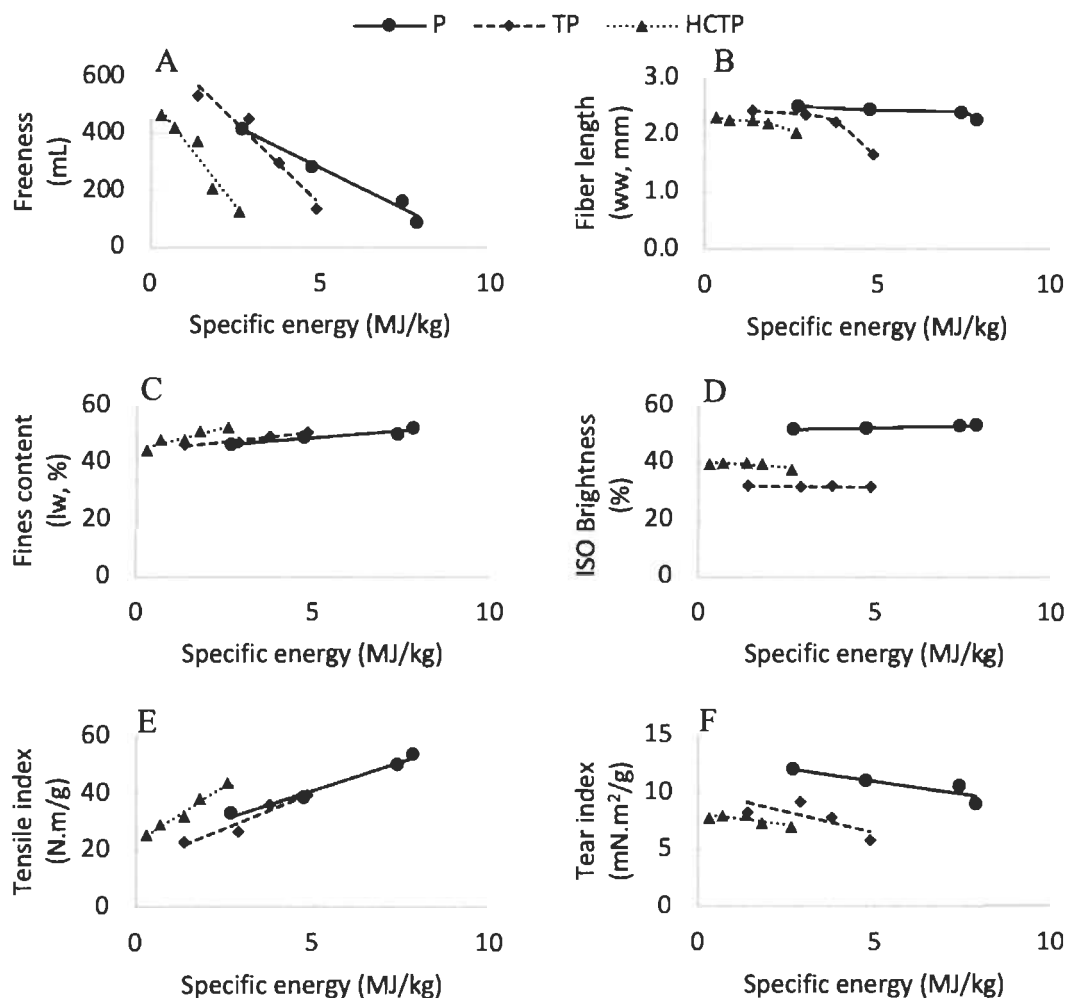
Pulp	Before hydrogen peroxide bleaching		After hydrogen peroxide bleaching	
	ISO Brightness (%)	Yellowness (b*)	ISO Brightness (%)	Yellowness (b*)
C2-2	51,8	13,3	72,2	11,3
TC2-3	47,2	14,2	61,8	14,7

As seen on Figure 7.1, brightness was higher for C2 pulp than TC2. In addition, yellowness increased with an impregnation of wood chips with aTEMPO mixture probably induced by alkaline darkening. Same conditions hydrogen peroxide bleaching increased pulps brightness, but the brightness increased only by 14,6% for TC2-3 while an increase of 20,4% was observed for C2-2. Le Roux *et al.* (2010) had already studied hydrogen peroxide bleaching of aTEMPO oxidized pulp but on deinked pulp from newspaper and magazines. They observed a higher brightness for oxidized pulp after bleaching than on original pulp. According to the brightness and yellowness values observed for treated TMP in this study, an optimization of the hydrogen peroxide bleaching must be done to observe a potential improvement in paper brightness. Finally, impregnation of softwood chips with aTEMPO mixture had an impact on optical properties of secondary pulp handsheets.

### 7.6.3 Secondary refining of a commercial softwood primary pulp

Carboxylic group content of usual refined pulp (P), pulp refined with aTEMPO mixture (TP) and pulp pretreated with aTEMPO at high consistency (HCTP) were respectively

around 90, 335 and 250 mmol/kg. For this reason, the same analysis as the previous secondary pulp was made. For batch treated pulps (BTP), carboxylic group contents were higher than 1800 mmol/kg. Therefore, in addition to specific energy consumption and carboxylic group content measurement, the nanofiber percent in pulp was determined. Figure 7.2 show P, TP and HCTP pulps and handsheets properties.



**Figure 7.2** Evolution of freeness (A), weight-weighted fiber length (B), length-weighted percent fines (C), ISO brightness (D), tensile index (E) and tear index (F) according to specific energy used for the secondary refining of softwood thermomechanical untreated pulp (P), pulp treated with aTEMPO in the refiner (TP) and pulp treated with aTEMPO at high consistency (HCTP)

Measure of the freeness directly show a treatment effect on pulp refining. Indeed, much lower energy was needed to decrease pulp freeness for high consistency treated pulp compared to pulp refined with aTEMPO mixture and even more compared to pulp refined with water only. This could be explained by the small difference in fiber length or percent fines but also by the addition of carboxylic groups at fiber surface which improve interfiber bonding as shown by Ma *et al.* (2011). For handsheets brightness, the same observation as previously could be made. The aTEMPO treatment significantly decreased the brightness. Furthermore, the lowest brightness was achieved for TP pulps. This situation is clearly indicating that a high alkaline darkening occurred in the few minutes from the refiner until the pulp washing. About handsheets mechanical resistances, aTEMPO treatment inside the refiner did not seem to have significant effect on tensile resistance compared to usual pulp refining. However, the same treatment significantly decreased the tear index. Ma *et al.* (2009) had observed an important decrease in fiber strength induced by aTEMPO oxidation on thermomechanical pulp, which is explaining the significant decrease in tear index. According to tensile and tear resistance observed, the aTEMPO treatment inside the refiner was more harmful than beneficial. On the other side, the high consistency treatment has enabled a significant specific energy decreased for a given tensile index. Indeed, in order to get a tensile index of 40 N.m/g, around 2,18 MJ/kg was needed to refine HCTP while around 4,76 MJ/kg was needed for untreated pulp. It represented more than a half energy economy. However, as for the TP pulp, a high decrease was observed for the tear index revealing a huge effect on fibers intrinsic strength.

The brightness and yellowness of pulps before and after hydrogen peroxide bleaching presented same evolution as for secondary chips refining. In the Table 7.5, the highest brightness increase was measured for the untreated pulp. Furthermore, yellowness was significantly higher for treated pulps and still increase with the hydrogen peroxide bleaching. These results clearly demonstrated that studied aTEMPO treatment induced an alkaline darkening which could not be reversed with a usual hydrogen peroxide procedure.

**Table 7.5 Effect of hydrogen peroxide bleaching on optical properties of three secondary pulp from softwood thermomechanical pulp**

Pulp	Before hydrogen peroxide bleaching		After hydrogen peroxide bleaching	
	ISO Brightness (%)	Yellowness (b*)	ISO Brightness (%)	Yellowness (b*)
P-3	55,3	13,0	75,2	11,0
TP-4	30,8	21,4	43,8	24,9
HCTP-5	38,1	17,3	52,1	19,8

The batch treated pulp (BTP) presented a carboxylic group content higher than 1500 mmol/kg and according to Le Roux *et al.* (2006), pulp containing a high carboxylic group content could not be used directly to make paper. However, highly oxidized pulp is interesting for nanofiber production (Saito and Isogai, 2004). For this reason, the refining was studied as a nanofiber production step. First, decreasing the disc gap had the effect of increasing pulp carboxylic group content as observed in Table 7.6. In addition, the same disc gap evolution also induced an increase of nanofiber amount in the pulp, which could explain the carboxylic group content modification with a higher surface exposition. The comparison of the refiner effect and the other dispersion setup used in the laboratory (IKA process), show a great efficiency of the refiner used as a disperser. Indeed, a higher amount of nanofiber could be produced with significantly lower specific energy. Tejado *et al.* (2012) had also studied the energy requirement to produce nanofibers with mechanical dispersion. However, they used cellulose oxidized with periodate and chlorite which increased the carboxylic group content but also promoted fibers depolymerization, thus facilitating the disintegration. To produced 20% of nanofiber, with a pulp containing 2000 mmol/kg of carboxylic group, around 2,58 MJ/kg was needed. It also put forward the high refiner efficiency to produce nanofibers, which had other benefits as low dispersion time or continuous mode.

**Table 7.6 Carboxylic group content and nanofiber percent in highly oxidized pulp refined at different specific energy compared to a lab scale dispersion**

Pulp	Specific energy	Pulp carboxylic group content	Nanofiber percent
	MJ/kg	mmol/kg	%
BTP-1	0,63	1840	12,3
BTP-2	3,21	2005	23,8
BTP-3	4,80	2095	27,2
BTP-IKA	57,11	1975	19,9

## 7.7 Conclusions

According to the results, followed conclusions could have been made:

- Chips impregnation with aTEMPO mixture had mostly harmful effect on primary and secondary pulp properties, which is therefore not recommended.
- Chips batch oxidation was significantly effective and decrease the refining intensity. Further investigation is needed to determine if any beneficial effects are achieved.
- aTEMPO oxidation on pulp presented better results when the treatment was made at high consistency and involved a high refining energy decrease. However, tear strength was negatively impacted by the treatment.
- aTEMPO treatment on chips or pulp harshly affected the optical properties. Alkaline darkening occurred during the treatment could not be removed with usual hydrogen peroxide bleaching. A control of the pH during aTEMPO treatments or an optimization of the hydrogen peroxide bleaching should be investigated to see if better optical properties can be obtained.
- Refiner appeared to be a very efficiency dispersion system to produce nanofibers from high oxidized pulps at low energy consumption compared to other systems.

## 7.8 Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## 7.9 References

- Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., and Daneault, C. (2016). "Conductive nanocomposites based on TEMPO-oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole)," *Industrial Crops and Products*, 93(1), 136 - 141.
- Chang, P. S., and Robyt, J. F. (1996). "Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion," *Carbohydrate Chemistry*, 15(7), 819-830.
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, T., Saito, T., Isogai, A., and Iwata, T. (2010). "Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils," *Polymer Degradation and Stability*, 95(8), 1394 - 1398.
- Law, K.-N., Daneault, C., and Guimond, R. (2008). "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp long fibers," *Cellulose Chemistry and Technology*, 42(1), 31 - 36.
- Le Roux, J., Daneault, C., and Chabot, B. (2006). "Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties," *Pulp and Paper Canada*, 107(4), 39 - 41.
- Le Roux, J., Daneault, C., and Chabot, B. (2010). "Tempo-Mediated Oxidation to improve deinked pulp quality," *Pulp and Paper Canada*, 111(1), 18 - 22.
- Li, B., Li, H., Zha, Q., Bandekar, R., Alsaggaf, A., and Ni, Y. (2011). "Review: Effects of wood quality and refining process on TMP pulp and paper quality," *BioResources*, 6(3), 3569-3584.

- Lianshan, M., Law, K. -N., Daneault, C., and Brouillette, F. (2008). "Effects of Carbonyl Content on the Characteristics of TMP Long Fibers," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3809 - 3812.
- Lin, N., and Dufresne, A. (2014). "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect," *European Polymer Journal*, 59(1), 302 - 325.
- Loranger, E., Piché, A.-O., and Daneault, C. (2012). "Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp," *Nanomaterials*, 2(4), 286-297.
- Ma, P., Law, K.-N., and Daneault, C. (2009). "Influence of oxidation on intrinsic fiber strength," *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(9-10), 387 - 392
- Ma, P., Law, K.-N., Daneault, C., and Zhai, H. (2011). "Influence of oxidation and cationization on properties of TMP fibers," *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(5 - 6), 389 - 395.
- Ma, P., and Zhai, H. (2013). "Selective TEMPO-mediated oxidation of thermomechanical pulp," *BioResources*, 8(3), 4396 - 4405.
- Myja, D., Loranger, E., and Lanouette, R. (2018). "TEMPO mediated oxidation optimization on thermomechanical pulp for paper reinforcement and nanomaterial film production," *BioResources*, 13(2), 4075-7092.
- Nooy, A. E. J. d., Besemer, A. C., and Bekkum, H. v. (1995). Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydrate Research*, 269(1), 89 - 98.
- Paquin, M., Loranger, E., Hannaux, V., Chabot, B., and Daneault, C. (2013). "The use of Weissler method for scale-up a Kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor," *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 103 - 108.

- Pierre, G., Punta, C., Delattre, C., Melone, L., Dubessay, P., Fiorati, A., and Michaud, P. (2017). "TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: an ongoing story," *Carbohydrate Polymers*, 165(1), 71-85.
- Puangsin, B., Yang, Q., Saito, T., and Isogai, A. (2013). "Comparative characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films prepared from non-wood resources," *International Journal of Biological Macromolecules*, 59(1), 208 - 213.
- Saito, T., and Isogai, A. (2004). "TEMPO-mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions," *Biomacromolecules*, 5(1), 1983 - 1989.
- Tejado, A., Alam, Md.N., Antal, M., Yang, H., and van de Ven, T.G.M. (2012). "Energy requirements for disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers," *Cellulose*, 19(1), 831-842
- Zhou, Y., Saito, T., Bergstrom, L., and Isogai, A. (2018). "Acid-Free Preparation of Cellulose Nanocrystals by TEMPO Oxidation and Subsequent Cavitation," *Biomacromolecules*, 19(2), 633-639.



## **Chapitre 8 - Essais complémentaires : Étude du recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation aTEMPO**

### **8.1 Avant-propos**

Ce chapitre concerne le recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation aTEMPO à l'échelle du laboratoire. Les expériences ont été effectuées pour répondre à la fois à une problématique environnementale et économique. Ce chapitre sera présenté selon le même formatage que les chapitres précédents dans l'optique de le soumettre après la thèse.

### **8.2 Résumé**

Pour limiter les effets de l'oxydation aTEMPO d'une pâte thermomécanique sur l'environnement et de rendre le procédé plus économique, plusieurs procédés de recyclage du milieu réactionnel ont été étudiés. Ce recyclage permet de réutiliser le aTEMPO et le bromure de sodium non consommés au cours de l'oxydation d'une réaction à l'autre. La récupération du milieu réactionnel lors d'oxydations aTEMPO faible successives ne semble pas affecter l'efficacité de l'oxydation mais une augmentation continue de la concentration en carbone organique total a lieu. Il est toutefois possible de produire du papier aux propriétés mécaniques et optiques relativement constantes. Dans le cadre d'un procédé de recyclage avec l'oxydation forte, une quantité importante de COT se retrouve rapidement dans le milieu réactionnel. L'oxydation conduit ainsi à une pâte fortement oxydée uniquement lors des deux premières oxydations avant de voir l'efficacité de la réaction grandement affectée. La mise en place d'un procédé de recyclage « optimisé » commençant par deux oxydations fortes suivies de plusieurs oxydations faibles ne permet pas d'avoir des propriétés papetières stables après chaque oxydation faible.

### **8.3 Introduction**

Lorsque l'on souhaite augmenter l'échelle d'un procédé, il y a plusieurs contraintes pour qu'il soit fiable. Il faut notamment que le procédé soit économiquement viable en tenant compte de l'impact environnemental du procédé. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études montrant l'effet du milieu réactionnel de l'oxydation aTEMPO dans

l'environnement. Toutefois, la réaction fait intervenir des composés halogénés (hypochlorite de sodium et bromure de sodium) qui peuvent être néfastes pour l'environnement. L'hypochlorite de sodium, longtemps utilisé comme agent blanchissant dans les usines de pâtes et papiers, n'est aujourd'hui plus utilisé principalement pour des raisons environnementales. Le brome est également connu pour ses effets nocifs notamment sur les microorganismes. De manière générale, on cherche à diminuer la quantité de produits chimiques nécessaire pour un traitement. On peut aussi vouloir récupérer ou réutiliser les réactifs. Paquin *et al.* [61] ont utilisé un système ultrasonique permettant d'augmenter l'efficacité de l'oxydation pour une même quantité de produits chimiques. Il serait donc possible de diminuer la quantité de produits chimiques pour l'efficacité de réaction souhaitée. Dans cette partie nous allons donc davantage explorer la réutilisation du aTEMPO et du bromure de sodium dans plusieurs oxydations successives. L'hypochlorite de sodium ne peut lui pas être réutilisé puisqu'il est consommé au cours du cycle d'oxydation contrairement au aTEMPO et au bromure de sodium. L'étude sera réalisée autant pour l'oxydation faible favorable aux applications papetières que pour l'oxydation forte permettant la production de nanofibres.

## **8.4 Matériel et méthodes**

### **8.4.1 Matériel**

La matière première utilisée pour l'oxydation est une pâte thermomécanique non blanchie de bois mou récupérée chez Kruger S.E.C. à Trois-Rivières. La pâte a été raffinée pour obtenir un indice d'égouttage d'environ 200 mL à l'aide du raffineur pilote de notre centre de recherche (système de raffinage Valmet CD300). Les produits chimiques utilisés pour l'oxydation aTEMPO proviennent de Sigma-Aldrich pour l'hypochlorite de sodium, de Chemos pour le 4-acétamido-2,2,6,6-tetraméthylpipéridine-1-oxyl (aTEMPO) et de Thermo Fisher Scientific Chemicals Inc. pour le bromure de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

## 8.4.2 Méthodes

### 8.4.2.1 Oxydation aTEMPO

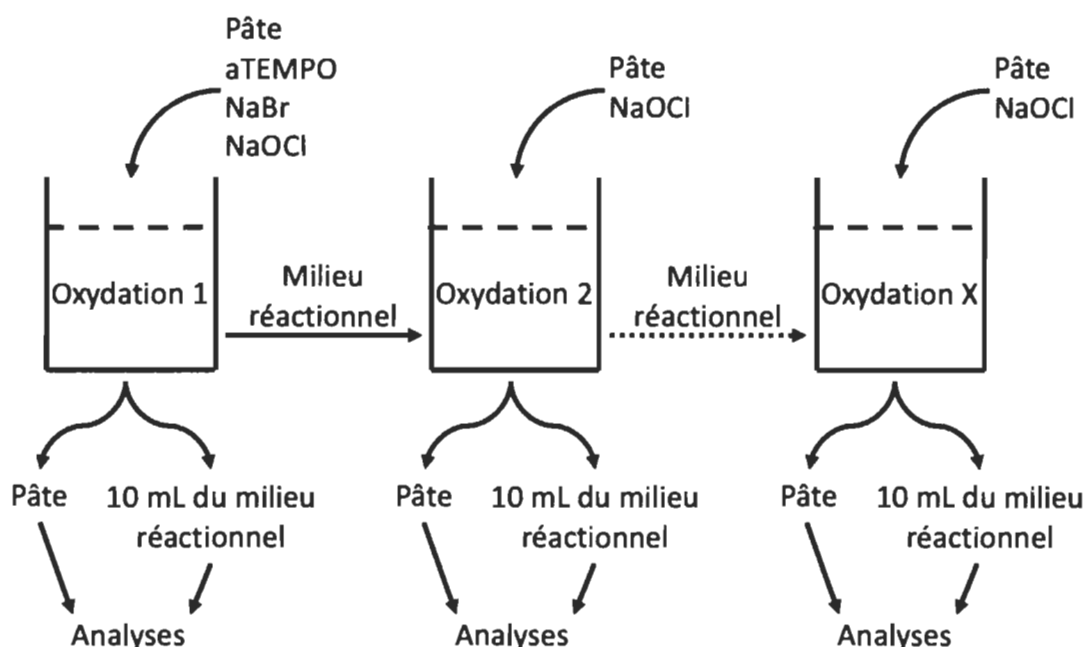
Les oxydations ont été réalisées à l'échelle du laboratoire selon le montage présenté au chapitre 4. Lors de chaque oxydation, 30 g de pâte thermomécanique sont traités. Les quantités de réactifs ont été déterminées à l'aide des résultats obtenus lors de l'optimisation des oxydations du chapitre 4. Les quantités de produits chimiques utilisées, suivant le type d'oxydation que l'on souhaite effectuer, sont répertoriées dans la Table 8.1. Les autres conditions d'oxydation sont fixes pour les deux types de traitement, à savoir un temps de réaction d'une heure, un temps d'ajout de l'hypochlorite de sodium de 45 minutes, un pH maintenu entre 10 et 10,5 et à une température d'environ 20°C.

**Table 8.1 Quantités de réactifs utilisées lors de l'oxydation faible ou forte**

	Oxydation faible	Oxydation forte
aTEMPO (mmol/g de pâte)	0,055	0,45
NaBr (mmol/g de pâte)	0,238	3,15
NaOCl (mmol/g de pâte)	3	18

### 8.4.2.2 Procédé de recyclage

Le processus de recyclage mis en place dans cette étude consiste à récupérer le milieu réactionnel d'une oxydation pour l'utiliser pour une autre réaction. Ainsi, après une oxydation, la pâte est récupérée par filtration suivie d'un lavage avec 1 L d'eau déminéralisée et le filtrat ainsi récupéré servira de milieu réactionnel pour l'oxydation suivante. On considère alors que la totalité du aTEMPO et du bromure de sodium sont conservés. L'hypochlorite de sodium étant neutralisé à la fin de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène, il sera nécessaire de l'ajouter à nouveau à chaque oxydation. Ainsi, pour l'oxydation faible comme pour l'oxydation forte, le processus de recyclage présenté à la Figure 8.1 a été suivi.



**Figure 8.1** Procédé de recyclage du milieu réactionnel lors d'oxydations aTEMPO successives

#### 8.4.2.3 Analyses du milieu réactionnel et de la pâte oxydée

Après chaque oxydation, la pâte oxydée ainsi que 10 mL du milieu réactionnel sont récupérés pour analyses. Sur le milieu réactionnel, une mesure du carbone organique total (COT) est effectuée avec un appareil Shimatzu TOC- $V_{CPH}$  à 720 °C selon la norme MA. 300-C 1.0. Une courbe de calibration à 10, 20 et 30 ppm est utilisée ce qui nécessite de faire une dilution du milieu réactionnel de 1:100 avant de faire l'analyse. Le résultat obtenu est en ppm.

Sur la pâte, on mesure d'abord la quantité de groupements carboxyliques. Pour cela, la méthode de Beatson (1992) est utilisée. Cela consiste en un dosage conductimétrique de la pâte par de l'hydroxyde de sodium à 0,1 M. Toutefois, avant le dosage, la pâte est protonée deux fois dans 250 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 M avec une étape de filtration et de lavage entre les deux protonations et avant le dosage.

Suivant la quantité de groupements carboxyliques mesurée, la pâte est soit utilisée pour faire du papier soit pour produire des films. La quantité de groupements carboxyliques limite pour choisir une application ou l'autre a été fixée à 1500 mmol/kg selon les résultats

du chapitre 4. Pour la partie concernant le papier, les normes TAPPI ont été suivies. Les feuilles de papier ont ainsi été produites selon la norme TAPPI T205 sp-02 (2006), les tests mécaniques selon la norme TAPPI T220 sp-01 (2001) et les tests optiques suivant la norme TAPPI T571 om-03 (2006).

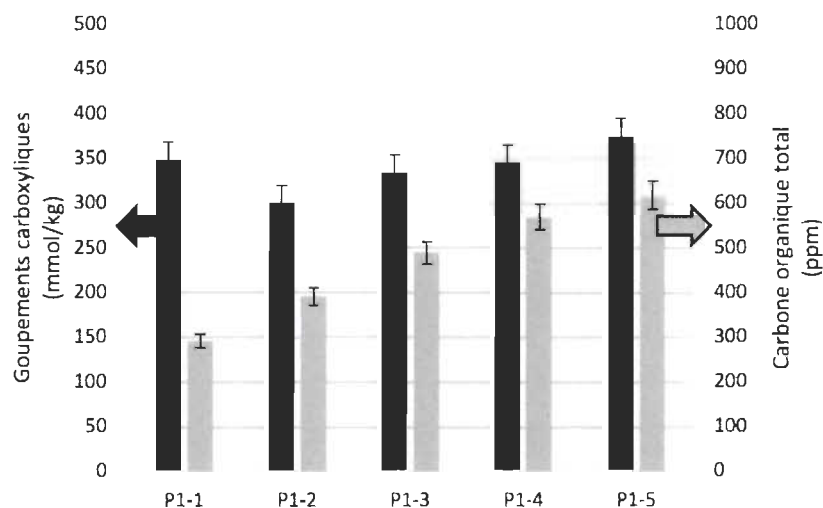
Pour la formation des films, la même procédure que celle décrite dans le chapitre 4 a été utilisée. La pâte oxydée est donc d'abord dispersée à l'aide d'un mixeur domestique à 0,5% de consistance pendant 24 minutes, temps déterminé selon les résultats du chapitre 4. Ensuite, 50 mL de suspension sont versés dans des coupelles en aluminium de 10 cm de diamètre pour être séchés dans une enceinte à air forcé à température ambiante pendant 48h. Une fois les films obtenus, leur capacité de transmission de lumière est mesurée avec un Tint Meter Inspector TM200. De plus, des bandes de 1,5 cm de large ont été découpées pour mesurer le module de Young, la contrainte maximale au point de rupture et la ductilité des films lors d'une déformation dans le sens de la traction avec un appareil Instron 4201. À partir de la suspension obtenue après dispersion, le contenu en nanofibres est également mesuré. Pour cela, une centrifugation à 15000 rpm pendant 20 minutes avec un appareil Sorvall ST16 est effectuée. En connaissant la masse de suspension centrifugée et en mesurant la masse de nanofibres qui se retrouve dans le surnageant, il est possible de calculer le pourcentage massique de nanofibres dans la pâte.

## **8.5 Résultats**

### **8.5.1 Recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation faible**

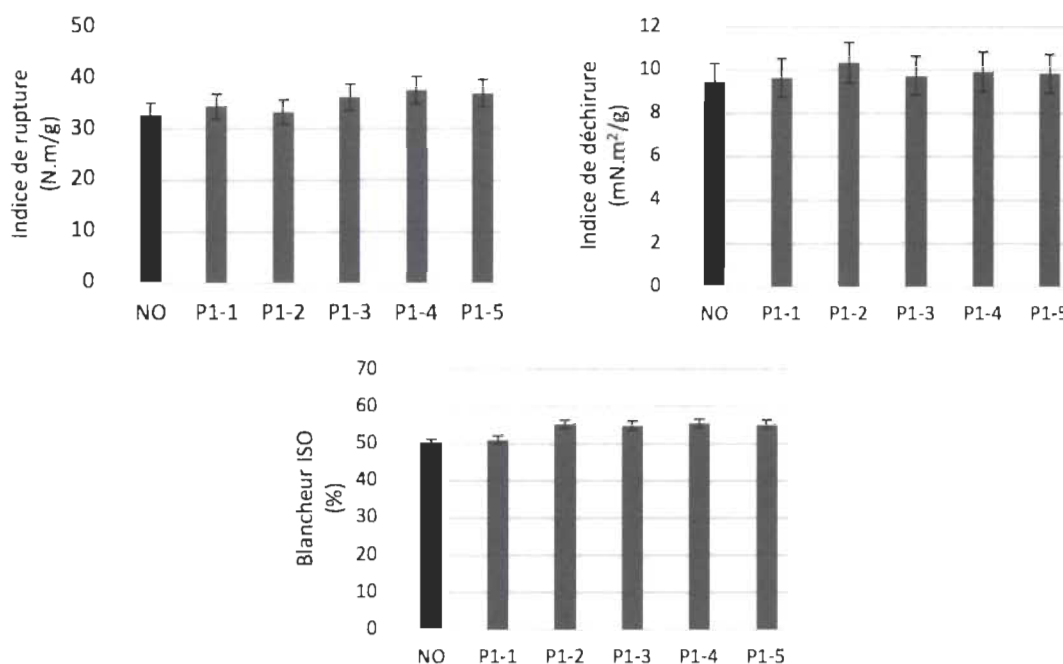
Dans un premier temps, le procédé de recyclage présenté à la section 8.4.2.2 est effectué avec l'oxydation faible. Cinq oxydations successives ont été réalisées. Pour simplifier l'appellation des oxydations, le numéro de l'oxydation est précédé par le numéro du procédé de recyclage. Dans ce cas, P1-1 représente la première oxydation du premier procédé de recyclage. La quantité de groupements carboxyliques de la pâte et le carbone organique total dans le milieu réactionnel après chaque oxydation sont présentés dans la Figure 8.2. Bien que le modèle du rendement obtenu dans le chapitre 4 pour l'oxydation faible prédit un rendement de 99,9%, on observe une augmentation du COT après chaque

oxydation, ce qui signifie que des composés de la pâte se retrouvent dans le filtrat. Toutefois, l'augmentation du carbone organique total ne semble pas affecter l'oxydation.



**Figure 8.2 Évolution de la quantité de groupements carboxyliques et de la concentration de carbone organique total après chaque oxydation du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1)**

Étant donné une quantité de groupements carboxyliques nettement inférieure à 1500 mmol/kg, les pâtes obtenues après oxydation sont utilisées pour produire des feuilles dont l'indice de rupture, de déchirure et la blancheur sont présentés sur le Figure 8.3. De manière générale, les résistances mécaniques du papier sont relativement semblables après chaque étape d'oxydation. De légères variations ont été observées mais les résultats ne sont pas significativement différents, d'autant plus que l'on obtient des indices de rupture et de déchirure proches de ceux déterminés à l'aide des modèles déterminés au chapitre 4, respectivement 35,5 N.m/g et 10,0 mN.m<sup>2</sup>/g. Concernant la blancheur, la valeur obtenue après la première oxydation est semblable à celle déterminée par le modèle (52,2%) mais plus faible que les blancheurs obtenues pour les oxydations suivantes. Lors des oxydations P1-2 à P1-5, l'hypochlorite de sodium a donc un effet blanchissant plus important que dans l'oxydation initiale. Toutefois, cela ne semble pas affecter le rendement puisque le carbone organique total du milieu réactionnel ne subit pas d'augmentation brutale après ces oxydations.



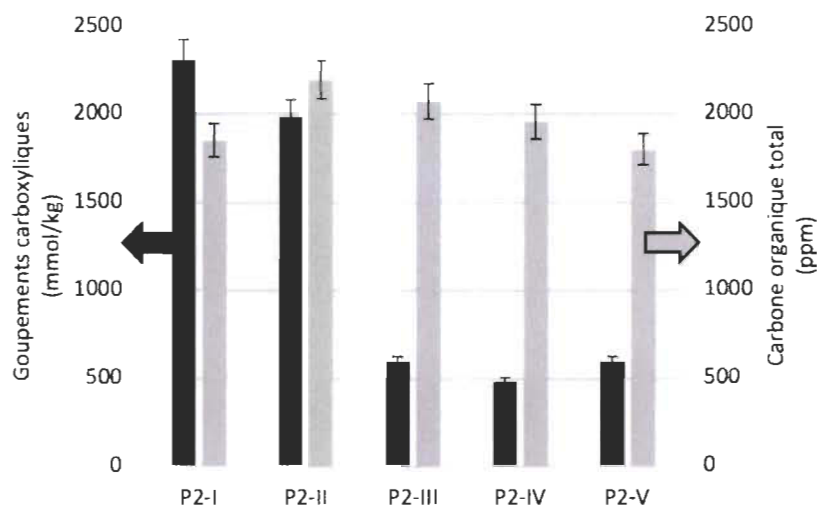
**Figure 8.3 Propriétés du papier obtenu avec les pâtes provenant du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1) comparativement à du papier de PTM non oxydée (NO)**

Les résultats obtenus du procédé de recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation faible sont donc très prometteurs puisqu'au moins cinq oxydations successives peuvent être effectuées sans ajouter de aTEMPO et de bromure de sodium à chaque étape d'oxydation.

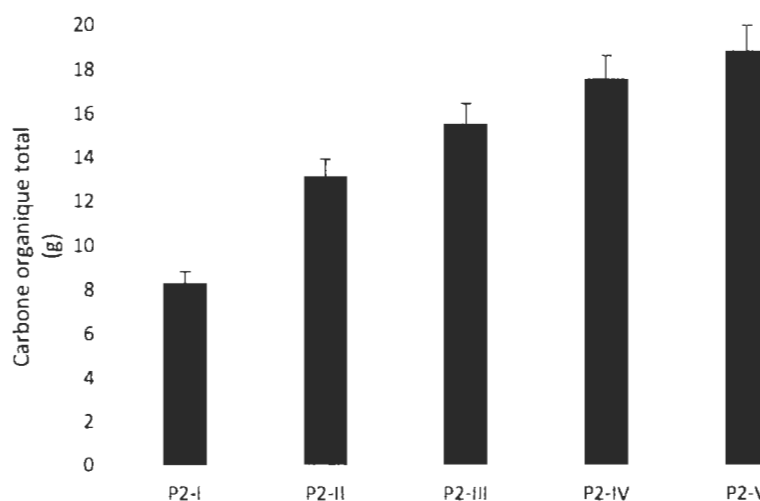
### 8.5.2 Recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation forte

Le procédé de recyclage de l'oxydation forte (P2) a également été étudié sur cinq oxydations fortes successives notées P2-I à P2-V. Contrairement au recyclage étudié précédemment, l'oxydation forte est très affectée par la récupération du milieu réactionnel. La quantité de groupements carboxyliques a subi une légère diminution entre les oxydations P2-I et P2-II puis une chute drastique à partir de l'oxydation P2-III comme le montre les résultats de la Figure 8.4. À l'issue de l'oxydation P2-II, un maximum de concentration en carbone organique total a également été observé. Après cela, la concentration en COT diminue. Toutefois, si on tient compte des phénomènes de dilution engendrés par le lavage, le maintien du pH lors de l'oxydation et l'ajout d'hypochlorite de sodium, soit une augmentation de volume d'environ 1500 mL entre chaque oxydation,

on peut observer une augmentation continue de la quantité de carbone organique total en solution (Figure 8.5). On peut donc considérer, qu'une importante quantité de carbone organique dans le milieu réactionnel va grandement interférer lors d'une oxydation aTEMPO forte et ainsi significativement diminuer son efficacité.



**Figure 8.4** Évolution de la quantité de groupements carboxyliques et de la concentration de carbone organique total après chaque oxydation du procédé de recyclage de l'oxydation forte (P2)



**Figure 8.5** Évolution de la quantité de carbone organique total dans le milieu réactionnel après chaque oxydation forte



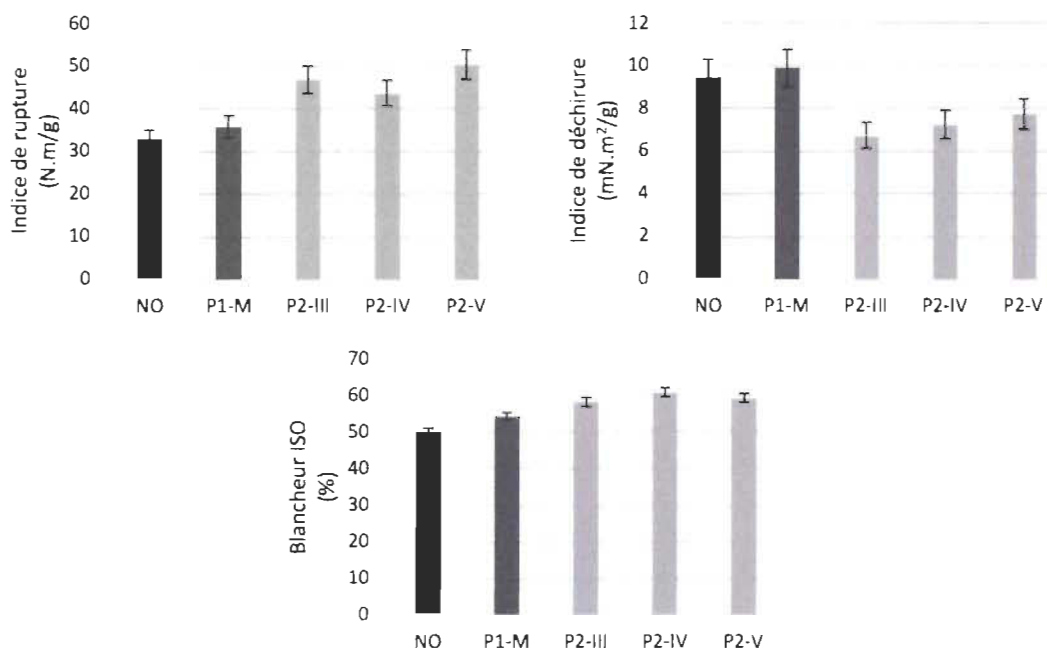
Suite aux quantités de groupements carboxyliques observées sur les pâtes P2-I à P2-V, les pâtes P2-I et P2-II sont analysées avec la production de films alors que les pâtes P2-III à P2-V sont utilisées pour faire du papier.

La Table 8.2 met en avant l'efficacité de l'oxydation aTEMPO sur la qualité de la suspension de fibre et des films obtenus. En effet, une différence de groupements carboxyliques de 300 mmol/kg a fait chuter le contenu en nanofibres dans la suspension de plus de 4%. Cela a également conduit à une diminution de la lumière transmise de 7% et a modifié les propriétés physiques des films. Comme cela a pu être observé dans le chapitre 4, une quantité de groupements carboxyliques élevée va rendre le matériau plus rigide et plus résistant. Les propriétés des pâtes P2-I et P2-II sont donc significativement différentes ce qui peut permettre de viser différentes applications.

**Table 8.2 Contenu en nanofibres et propriétés des films obtenus des pâtes fortement oxydées P2-I et P2-II**

	Contenu en nanofibres (%)	Lumière transmise (%)	Module de Young (MPa)	Contrainte maximale au point de rupture (MPa)	Ductilité (mm/mm)
P2-I	24,8	78,2	2950	25,8	0,024
P2-II	20,2	71,1	2029	15,9	0,030

Les propriétés papetières des pâtes P2-III à P2-V ont été comparées à une pâte non traitée et aux propriétés moyennes des pâtes obtenues lors du premier procédé de recyclage (P1-M) à la Figure 8.6. La différence de résistance à la rupture et à la déchirure entre les pâtes P2 et la pâte P1-M est caractéristique d'une oxydation plus importante de la pâte. Toutefois, l'augmentation significative de la blancheur est probablement liée à l'excès d'hypochlorite de sodium non utilisé dans le cycle aTEMPO et engendre donc un blanchiment de la pâte.

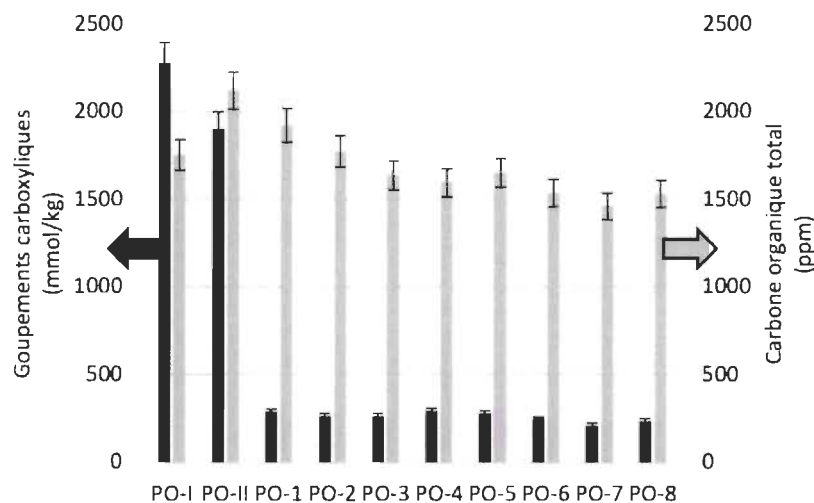


**Figure 8.6** Propriétés du papier obtenu avec les pâtes provenant du procédé de recyclage de l'oxydation forte (P2) comparativement à du papier de PTM non oxydée (NO) et de la moyenne des propriétés du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1-M)

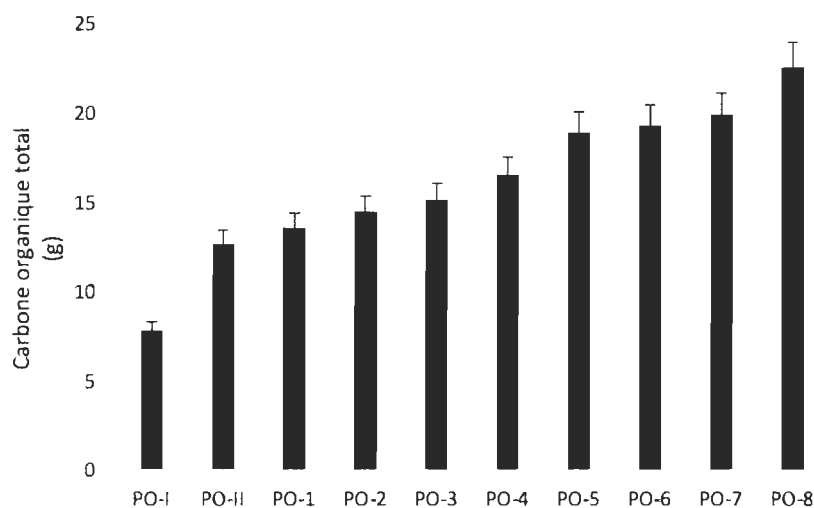
### 8.5.3 Séquence d'oxydation optimisée

Suite aux résultats obtenus avec les deux procédés de recyclage précédents, une séquence d'oxydation « optimisée » a été mise en place. Tout d'abord, deux oxydations fortes successives sont effectuées puis une quantité d'hypochlorite de sodium correspondant à une oxydation faible a été ajoutée pour le reste des oxydations. Ainsi, le procédé de recyclage est composé de deux oxydations fortes (PO-I et PO-II) et huit oxydations faibles (PO-1 à PO-8). Les mesures de groupements carboxyliques et de carbone organique total à l'issue de l'ensemble de ces réactions ont été représentées à la Figure 8.7. Les données obtenues pour les deux premières oxydations sont semblables à celle obtenues lors des deux premières oxydations ce qui montre une bonne répétabilité de l'oxydation forte. Par la suite, les oxydations faibles ont conduit à des quantités de groupements carboxyliques légèrement plus faibles qu'au cours du procédé P1 avec des quantités de groupements carboxyliques variant autour d'une moyenne de 260 mmol/kg. Comme pour le procédé de

recyclage P2, la concentration en COT diminue après la deuxième oxydation mais la quantité absolue de COT augmente tout au long des oxydations (Figure 8.8). Finalement, même pour l'oxydation faible, il semble y avoir une quantité de carbone organique total qui engendre une diminution de l'efficacité de l'oxydation aTEMPO produisant ainsi moins de groupements carboxyliques.



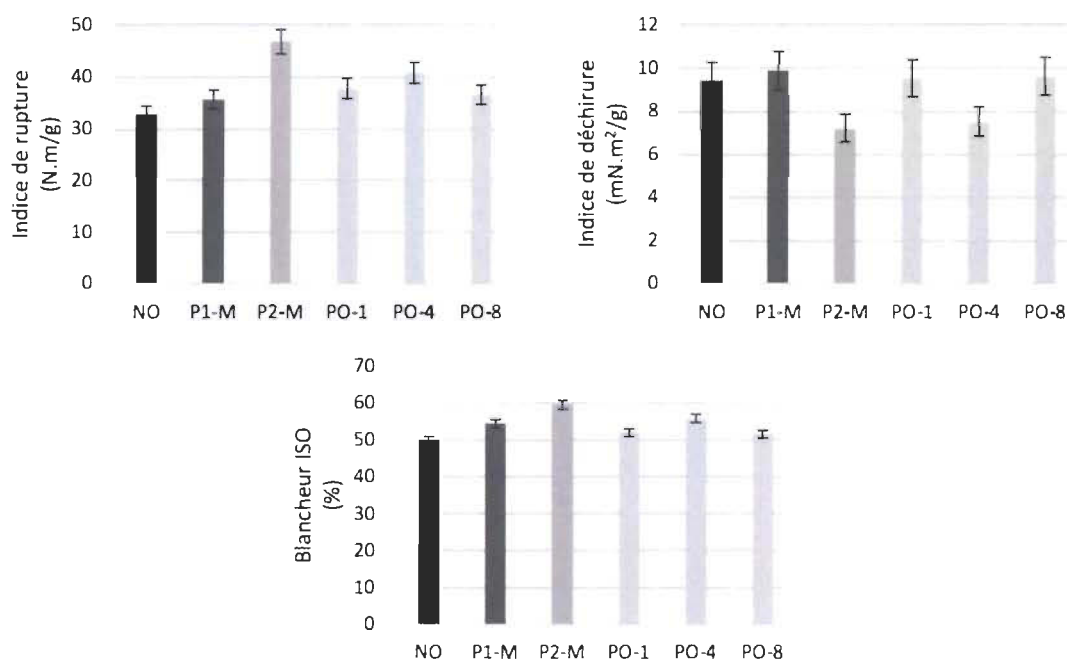
**Figure 8.7** Évolution de la quantité de groupements carboxyliques et du carbone organique total après chaque oxydation du procédé de recyclage optimisé (PO)



**Figure 8.8** Évolution de la quantité de carbone organique total dans le milieu réactionnel après chaque oxydation du procédé de recyclage optimisé (PO)

Les pâtes fortement oxydées PO-I et PO-II présentaient les mêmes propriétés que les pâtes P2-I et P2-II. Les propriétés de la suspension après dispersion et des films étaient également similaires donc l'analyse des résultats est la même que celle effectuée à la section 8.5.2.

À partir des pâtes faiblement oxydées PO-1, PO-4 et PO-8, des feuilles avec des propriétés assez différentes ont été obtenues (Figure 8.9). Des propriétés papetières similaires à celle obtenues lors du recyclage de l'oxydation faible ont été obtenues à partir des pâtes PO-1 et PO-8. Toutefois, le papier produit à partir de la pâte PO-4 possédait des propriétés se rapprochant des valeurs obtenues avec les pâtes P2-3 à P2-5. Le recyclage du milieu réactionnel des oxydations fortes rend donc les oxydations suivantes peu reproductibles probablement causé par la forte quantité de COT pouvant interférer lors de l'oxydation.



**Figure 8.9** Propriétés du papier obtenu avec les pâtes provenant du procédé de recyclage optimisé (PO) comparativement à du papier de PTM non oxydée (NO) et de la moyenne des propriétés du procédé de recyclage de l'oxydation faible (P1-M) et de l'oxydation forte (P2-M)

## 8.6 Conclusions

Le recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation aTEMPO peut être intéressant pour répondre à une problématique environnementale et économique. Le recyclage complet du milieu réactionnel des oxydations faibles donne des résultats répétables sur une séquence de cinq oxydations successives. De plus, deux oxydations fortes successives permettent de produire de la pâte fortement oxydée dont les propriétés finales sont différentes donnant notamment des matériaux avec des résistances et rigidités différentes. Toutefois, les recyclages commençant par une oxydation forte montrent qu'une forte quantité de carbone organique s'accumule dans le milieu réactionnel et semble fortement réduire l'efficacité de l'oxydation aTEMPO rendant les traitements peu reproductibles. Il serait donc nécessaire de soustraire une partie du milieu réactionnel lors du recyclage afin de permettre de réduire la quantité de COT. Ce processus engendre cependant un recyclage partiel qui nécessitera l'ajout de aTEMPO et de NaBr lors de chaque oxydation.

## Chapitre 9 - Conclusions

L'ensemble des expériences effectuées ont permis d'en apprendre davantage sur l'oxydation aTEMPO de la pâte thermomécanique. En effet, il a notamment été possible de mettre en évidence la compétition entre le blanchiment et l'oxydation lors de la réaction selon la température ou encore le temps d'ajout de l'hypochlorite de sodium. Des quantités optimales de réactifs ont pu être trouvées autant pour l'application papetière que pour la production de matériaux composés de nanofibres. Il a d'ailleurs été démontré que pour obtenir un matériau transparent, il faut à la fois oxyder et délignifier la pâte. Les recherches ont également montré qu'au cours de l'oxydation, il n'y a pas que la cellulose qui est modifiée. L'analyse de la pâte après différentes extractions successives, ainsi qu'une analyse des matières extraites, ont clairement mis en évidence une modification de la lignine. Bien que les hémicelluloses n'aient pu être isolées pour analyses, tout porte à croire qu'elles sont également oxydées lors de la réaction. L'oxydation aTEMPO de la pâte thermomécanique n'est donc pas sélective aux C6 de la cellulose comme lors de l'oxydation d'une pâte kraft. Toutefois, des études supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer un schéma réactionnel de l'oxydation aTEMPO sur la lignine.

Dans la thèse, l'application de la pâte oxydée principalement étudiée est l'utilisation de la pâte pour le renfort papetier. Il a notamment été possible de déterminer un mélange de pâte non-oxydée, faiblement oxydée et fortement oxydée combiné avec de la glaise permettant d'obtenir un papier avec une augmentation significative de la résistance à la rupture, comparativement à du papier de PTM non traitée à une blancheur donnée. L'ajout d'une forte quantité de charges avec la pâte fortement oxydée permet cette forte augmentation de résistance mais cela affecte également la résistance à la déchirure et la rétention de charge. Les essais de blanchiment au peroxyde d'hydrogène ont également montré que l'aptitude au blanchiment de la pâte oxydée est modifiée comparativement à une PTM non traitée. Il serait donc intéressant d'étudier le blanchiment des pâtes oxydées séparément ou dans un mélange de pâtes à différents niveaux d'oxydation.

L'étude de l'oxydation aTEMPO lors de la mise en pâte thermomécanique à l'échelle semi-industrielle, objectif final de la thèse, a permis d'identifier certaines possibilités

d'implantation de l'oxydation mais aussi des défis auxquels il faut faire face. L'oxydation des copeaux ou de la pâte primaire dans un réacteur batch sont les plus faciles à contrôler et permettent d'obtenir de bonnes propriétés d'oxydation sur la pâte obtenue. Le raffinage de la PTM fortement oxydée est particulièrement intéressant puisqu'une importante quantité de nanofibres peut être produite dans la suspension pour une dépense énergétique relativement faible comparativement à d'autres techniques de dispersion. L'implantation directe de l'oxydation dans la chaîne de production classique de la pâte thermomécanique ne permet pas, avec les premiers essais effectués, d'obtenir les propriétés finales souhaitées. Le contrôle du pH, la vitesse d'injection de l'hypochlorite de sodium ou le temps de réaction sont des facteurs qui ne sont pas toujours facilement contrôlables lors de l'imprégnation des copeaux, l'oxydation au sein même du raffineur ou encore dans un réacteur à haute consistance. Toutefois, lors de ces essais, des résultats intéressants, notamment sur l'énergie de raffinage, ont pu être observés. Il serait donc intéressant de chercher à optimiser ces différents procédés d'oxydation.

Enfin, des essais de recyclage du milieu réactionnel de l'oxydation aTEMPO ont montré que cette technique est intéressante à développer pour réduire l'impact environnemental et économique de l'oxydation aTEMPO. Dans le cadre de l'oxydation faible, une récupération totale des réactifs est possible sur cinq oxydations successives sans nuire aux propriétés de la pâte. Pour l'oxydation forte, une importante quantité de carbone organique se retrouve en solution et semble diminuer l'efficacité des oxydations suivantes. Pour ce type d'oxydation, une optimisation est donc nécessaire afin de réduire la quantité de COT lors des oxydations.

Finalement, les résultats obtenus ont permis de répondre aux problématiques initiales du projet. Suite à ces travaux, les effets des conditions d'oxydation sont connus et l'impact du traitement sur les composés de la pâte est mieux compris. L'utilisation de la PTM oxydée dans le domaine du papier a grandement été étudiée avec notamment une étude de rétention de charge minérale et quelques essais de blanchiment. Concernant l'emploi de la pâte fortement oxydée dans le domaine des nanofibres, aucune étude précise n'a été faite étant donné que les applications sont très variées et spécifiques. Des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer le plein potentiel de la PTM fortement

oxydée et la comparer à une pâte Kraft fortement oxydée au aTEMPO. Enfin, l'implantation de l'oxydation aTEMPO dans le processus de fabrication de la PTM a été travaillés et montre qu'il serait intéressant de chercher à optimiser l'insertion du procédé d'oxydation dans les usines papetières du Québec.



## Bibliographie

- 1 Service de recherche d'UNIFOR dans Aperçu économique et financier de l'industrie des pâtes et papiers de l'est du Canada, Montréal, 2014.
- 2 Loranger, É., Pombert, O., Drouadaine, V., “Ultrasonic pre-treatments of wood chips used in a conventional pyrolysis and their effect on bio-oil composition and calorimetry”, SAMPE Conference Proceedings, Long Beach, California, USA, May 23-26, 2016.
- 3 Garcia-Pérez, M., Chaala, A., Pakd el, H., Kretschmer, D., Roy, C., “Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2007, 78(1): 104-116.
- 4 Cumpstey, I., “Chemical modification of polysaccharides”, ISRN Organic Chemistry 2013, 1-27.
- 5 Coseri, S., Biliuta, G., Simionescu, B. C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., Harabagiu, V., “Oxidized cellulose--survey of the most recent achievements”, Carbohydrate Polymers 2013, 93(1): 207-215.
- 6 Biermann, C. J., Handbook of Pulping and Papermaking, 2e edition, Academic Press, Oregon, 1996.
- 7 Lönnberg, B., Mechanical Pulping, Livre 5 de Papermaking science and technology, Paper Engineers' Association / Paperi ja Puu Oy, Finland, 2009.
- 8 Saito. T., Okita, Y., Nge, T. T., Sugiyama, J., Isogai, A., “TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products”, Carbohydrate Polymers 2006, 65(4): 435-440.
- 9 Le Roux, J., Daneault, C., Chabot, B., “Tempo-Mediated Oxidation to improve deinked pulp quality”, Pulp & Paper Canada 2010, 111(1): 18-22.

- 
- 10 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., "Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose", *Biomacromolecules* 2007, 8(1): 2485-2491.
  - 11 Kuramae, R., Saito, T., Isogai, A., "TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses", *Reactive and Functional Polymers* 2014, 85(1): 126-133.
  - 12 Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers", *Nanoscale* 2011, 3(1): 71-85.
  - 13 Okita, Y., Saito, T., Isogai, A., "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp", *Holzforschung* 2009, 63(5): 529-535.
  - 14 Law, K.-N., Daneault, C., Guimond, R., "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp long fibers", *Cellulose chemistry and technology* 2008, 42(1): 31-36.
  - 15 Ma, P., Law, K.-N., Daneault, C., "Influence of oxidation on intrinsic fiber strength", *Cellulose chemistry and technology* 2009, 43(9-10): 387-392.
  - 16 Ma, P., Law, K.-N., Daneault, C., Zhai, H., "Influence of oxidation and cationization on properties of TMP fibers", *Cellulose chemistry and technology* 2011, 45(5-6): 389-395.
  - 17 Kajanto, I., Kosonen, M., "The potential use of micro- and nano-fibrillated cellulose as a reinforcing element in paper", *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 2012, 2(6): 42-48.
  - 18 Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M., "Cellulosic nanocomposites: a review", *BioResources* 2008, 3(3): 929-980.

- 
- 19 Wadood, H., "On the Development and Applications of Cellulosic Nanofibrillar and Nanocrystalline Materials", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2006, 84(1): 513-519.
  - 20 Htun, M., Salmén, L., Erickson, L., "A better understanding of wood as a material - a way to increase energy efficiency when making mechanical pulps?", *Energy Efficiency in Process Technology* 1993, 1086-1095.
  - 21 Franzén, R., "General and selective upgrading of mechanical pulps", *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 1986.
  - 22 Rundlöf, M., *Quality of fines of mechanical pulp*, Licenciate's thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1996, 115.
  - 23 Görres, J., Amiri, R., Wood, J., Karnis, A., "Mechanical pulp fines and sheet structure", *Journal of Pulp and Paper Science* 1996, 22(1): 491-496.
  - 24 Panshin, A. J., DeZeeuw, C., *Structure, identification, uses and properties of the commercial woods of the United States and Canada*, Vol. 1 de *Textbook of wood technology*, McGraw-Hill, New-York, 1970.
  - 25 Paulopuro, H., *Paper and board grades*, Livre 18 de *Papermaking science and technology*, Fapet Oy, Finland, 2000.
  - 26 Dence, W. L., and Reeve, D., *Pulp Bleaching. Principles and practices*, TAPPI Press, Atlanta, 1996.
  - 27 Kappel, J., *Mechanical pulps: from wood to bleached pulp*, TAPPI Press, Atlanta, 1999.
  - 28 Lebtinen, E., *Pigment coating and surface sizing of paper*, Livre 11 de *Papermaking science and technology*, Fapet Oy, Finland, 2000.

- 
- 29 Gess, J. M., Retention of fines and fillers during papermaking, TAPPI Press, Atlanta, 1998.
  - 30 Saito, T., Isogai, A., "Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation", Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2006, 289(1): 219-225.
  - 31 Lianshan, M., Kweinam, L., Daneault, C., Brouillette, F., "Effects of Carbonyl Content on the Characteristics of TMP Long Fibers", Industrial & Engineering Chemistry Research 2008, 47(11): 3809-3812.
  - 32 Le Roux, J., Daneault, C., Chabot, B., "Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties", Pulp & Paper Canada 2006, 107(4): 39-41.
  - 33 Isogai, A., Chemical modification of cellulose, in Wood and cellulosic chemistry, 2001, 599-623.
  - 34 Potthast, A., Kostic, M., Schiehser, S., Liebner, F., Rosenau, T., "The effect of TEMPO oxidation and periodate oxidation on cellulose", 14<sup>th</sup> International Symposium on Wood Fiber and Pulping Chemistry, South Africa, 2007.
  - 35 Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., Kondo, T., "Periodate oxidation of crystalline cellulose", Biomacromolecules 2000, 1(1): 488-492.
  - 36 Yackel, E. C., Kenyon, W. O., "The oxidation of cellulose by nitrogen dioxide", Journal of American Chemical Society 1942, 64(1): 121-127.
  - 37 De Nooy, A. E. J., Pagliaro, M., Van Bekkum, H., Besemer, A. C., "Autocatalytic oxidation of primary hydroxyl functions in glucans with nitrogen", Carbohydrate Research 1997, 304(1): 117-123.

- 
- 38 Wu, Y. D., He, J. M., Huang, Y. D., Wang, F. W., Tang, F., "Oxidation of Regenerated Cellulose with Nitrogen Dioxide/Carbon tetrachloride", *Fibers and Polymers* 2012, 13(5): 576-581
- 39 Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Isogai, A., "Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> system: effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization", *Journal of Wood Science* 2010, 56(3): 227-232.
- 40 Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., Isogai, A., "Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions", *Biomacromolecules* 2009, 10(1): 1992 - 1996.
- 41 Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, T., Saito, T., Isogai, A., Iwata, T., "Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils", *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95(8): 1394-1398.
- 42 Bragd, P. L., Besemer, A. C., Van Bekkum, H., "TEMPO-derivates as catalysts in the oxidation of primary alcohol groups in carbohydrates", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001, 170(1): 35-42.
- 43 Bragd, P. L., Van Bekkum, H., Besemer, A. C., "TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides survey of methods and applications", *Topics in Catalysis* 2004, 27(1-4): 49-66.
- 44 Kato, Y., Matsuo, R., Isogai, A., "Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-mediated system", *Carbohydrate Polymers* 2003, 51(1): 69-75.
- 45 Okita, Y., Saito, T., Isogai, T., "Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation", *Biomacromolecules* 2010, 11(1): 1696-1700.

- 
- 46 Besbes, I., Alila, S., Boufi, S., "Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content", *Carbohydrate Polymers* 2011, 84(3): 975-983.
- 47 Sbiai, A., Kaddami, H., Sautereau, H., Maazouz, A., Fleury, E., "TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves", *Carbohydrate Polymers* 2011, 86(4): 1445-1450.
- 48 Ma, P., Fu, S., Zhai, H., Law, K., Daneault, C., "Influence of TEMPO-mediated oxidation on the lignin of thermomechanical pulp", *Bioresource Technology* 2012, 118(1): 607-610.
- 49 Mao, L. S., Law, K. N., Brouillette, F., Daneault, C., "Effect of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation conditions on the formation of carboxylic acid groups on mechanical pulp fibers", *Journal of Pulp and Paper Science* 2008, 34(4): 198-202.
- 50 MA, P., Zhai, H., Law, K., Daneault, C., "Influence of integrated TEMPO-mediated oxidation and recycling on the properties of TMP fibers", *BioResources* 2012, 7(2): 2260-2271.
- 51 Ma, P., Zhai, H., "Selective TEMPO-mediated oxidation of thermomechanical pulp", *BioResources* 2013, 8(3): 4396-4405.
- 52 Law, K., Daneault, C., Guimond, R., "Enhancement of TMP long fibers", *Journal of Pulp and Paper Science* 2007, 33(3), 1-5.
- 53 Dufresne, A., Thomas, S., Potha, L.A., *Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*, John Wiley & sons, 2013.
- 54 Lin, N., Dufresne, A. "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect," *European Polymer Journal* 2014, 59(1), 302-325.

- 
- 55 Shi, Z., Phillips, G. O., Yang, G. "Nanocellulose electroconductive composites," *Nanoscale* 2013, 5(8), 3194-3201.
- 56 Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. "Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review," *Carbohydrate Polymers* 2012, 90(2), 735-764.
- 57 Khan, A., Huq, T., Khan, R. A., Riedl, B., Lacroix, M., "Nanocellulose-based composites and bioactive agents for food packaging," *Critical Review in Food Science and Nutrition* 2014, 54(2), 163-174.
- 58 Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., Daneault, C., "Conductive nanocomposites based on TEMPO-oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole)," *Industrial Crops and Products* 2016, 93(1), 136-141.
- 59 G. Ayissi Eyebe, B. Bideau, N. Boubekeur, É. Loranger, F. Domingue, "Environmentally-friendly cellulose nanofibre sheets for humidity sensing in microwave frequencies," *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, 245(1), 484-492.
- 60 Osong, S., Norgen, S., Engstrand, P., "An approach to produce nano-ligno-cellulose from mechanical pulp fine materials", *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 2013, 28(4): 472-479.
- 61 Paquin, M., Loranger, E., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C., "The use of Weissler method for scale-up a Kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor," *Ultrasonics Sonochemistry* 2013, 20(1), 103-108.